

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年7月21日 (21.07.2005)

PCT

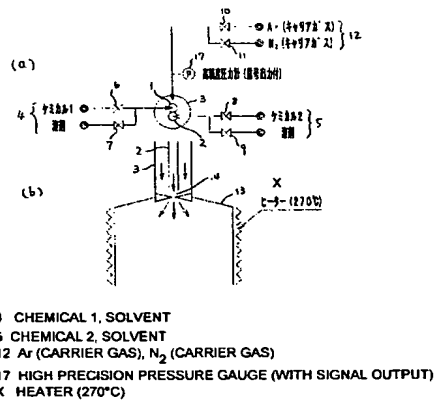
(10) 国際公開番号
WO 2005/067017 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/205, 21/31, C23C 16/448 (71) 出願人 および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006635 (72) 発明者: 矢元 久良 (YAMOTO, Hisayoshi) [JP/JP]; 〒2700156 千葉県流山市西平井956番地の1 株式会社ユーテック内 Chiba (JP).
(22) 国際出願日: 2004年5月17日 (17.05.2004) (74) 代理人: 柳瀬 睦肇, 外(YANASE, Mutsuyasu et al.); 〒1690075 東京都新宿区高田馬場1-20-10-203 進歩国際特許事務所 Tokyo (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願 2003-432600 2003年12月26日 (26.12.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ユーテック (YOUTEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2700156 千葉県流山市西平井956番地の1 Chiba (JP).

[続葉有]

(54) Title: VAPORIZER FOR CVD, SOLUTION VOPORIZING CVD SYSTEM AND VOPORIZATION METHOD FOR CVD

(54) 発明の名称: CVD用気化器、溶液気化式CVD装置及びCVD用気化方法



(57) Abstract: [PROBLEMS] A vaporizer for CVD, a solution vaporizing CVD system and a vaporization method for CVD in which continuous use time is prolonged by suppressing clogging of solution piping, or the like. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The vaporizer for CVD comprises a plurality of material solution pipe lines (1, 2) for supplying a plurality of material solutions separately, a carrier gas pipe line (3) arranged to surround the outside of the plurality of material solution pipe lines (1, 2) and feeding compressed carrier gas respectively to the outsides of the plurality of material solution pipe lines (1, 2), a pore provided at the forward end of the carrier gas pipe line (3) while being spaced apart from the forward end of the material solution pipe lines (1, 2), a vaporization tube (13) connected with the forward end of the carrier gas pipe line (3) and linked to the interior of the carrier gas pipe line (3) through the pore, a mechanism for cleaning at least one of the forward end of the carrier gas pipe line (3), the pore and the vaporization tube (13), and a heater for heating the vaporization tube (13).

(57) 要約: 【課題】 本発明は、溶液配管等における目詰まりを抑制して連続使用時間を長くしたCVD用気化器、溶液気化式CVD装置及びCVD用気化方法に関する。【解決手段】 本発明に係るCVD用気化器は、複数の原料溶液を互いに分離して供給する複数の原料溶液用配管1、2と、複数の原料溶液用配管1、2の外側を包むように配置され、加圧されたキャリアガスが複数の原料溶液用配管1、2それぞれの外側に流されるキャリアガス用配管3と、キャリアガス用配管3の先端に設けられ、原料溶液用配管1、2の先端から離隔された細孔と、キャリアガス用配管3の先端に接続され、

[続葉有]



SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

前記細孔によってキャリアガス用配管3の内部に繋がれた気化管13と、キャリアガス用配管3の先端、前記細孔及び前記気化部13のうち少なくとも一つを洗浄する洗浄機構と、気化管13を加熱する加熱手段であるヒーターと、を具備する。

明 細 書

CVD用気化器、溶液気化式CVD装置及びCVD用気化方法

技術分野

- [0001] 本発明は、CVD用気化器、溶液気化式CVD装置及びCVD用気化方法に係わり、特に、溶液配管等における目詰まりを抑制して連続使用時間を長くしたCVD用気化器、CVD用気化方法及び前記CVD用気化器を用いた溶液気化式CVD装置に関する。

背景技術

- [0002] 1970年頃から半導体産業に導入採用されたCVD(chemical vapor deposition)技術においては、薄膜材料を形成する場合、ガス状態の反応材料をリアクタに流して、化学反応を起こし、シリコン等半導体基板上に様々な組成の薄膜材料を形成する。しかし、ガス状の反応材料が用意できなければ、CVD法によって、薄膜を形成する事ができない、というCVD技術の限界があった。
- [0003] 1987年のIEDMにおいて、W.I.KINNEY etalが、強誘電体材料(PZT, SBT等)の分極現象を用いて、高速不揮発性メモリFeRAM を作成する技術を発表した。当時は、Zr,Sr,Biを含有するガス状ケミカルを作製できなかったため、強誘電体材料PZT, SBT等の薄膜をCVD法によって作成する事が出来なかった。このため、フォトレジスト薄膜形成と同様のプロセスである、溶液塗布法がその作成に採用されてきた。溶液塗布法によって作製された強誘電体材料薄膜(膜厚400-300nm)は、段差被覆性が悪く、薄膜化(膜厚150-40nm)するとピンホールが増加して電気絶縁性が低下する等の問題があった。段差が多く、強誘電体材料の薄膜化(膜厚100-50nm)が必須であるFeRAM-LSIの実用化を図るには、高品質強誘電体薄膜をCVD法でもって作製する技術が必須である。
- [0004] 1992年になって京都大学・工学部の塩崎助教授は、世界で初めて、強誘電体薄膜PZTをCVD法でもって作製し、学会に発表した。この時、塩崎助教授が採用したCVD装置は、固体ケミカルを昇華させてガス化する方法を採用している。
- [0005] しかし、固体ケミカルを昇華させてガス化する方法には次のような問題がある。固体

ケミカルを昇華させる際の昇華速度が遅いため、反応物質の流量を増加させることが困難であり、また反応物質の流量制御が困難であるから、薄膜の堆積速度が小さく、再現性が悪かった。また昇華させたケミカルを約250℃に加熱した配管を用いて、反応炉まで運ぶ事が困難であった。

[0006] 本発明者は、塩崎助教授の発表技術を追試するため塩崎助教授の支援を受けて、塩崎助教授が採用した装置を、塩崎助教授と同じ装置メーカーから購入し、成膜試験を行った。しかし、運転開始直後に高温配管が目詰まりした。この修理直後、今度は高温配管部が異常に過熱されてしまった。このような経験から、配管途中に複数のバルブが設置してある細く長い(1/4インチ外形、長さ1m×数本)ステンレス配管を、 $250 \pm 5^\circ\text{C}$ 程度の高温に均一に加熱する事は、極めて困難な技術であると結論した。

[0007] 本発明者は、上記の経験から昇華式CVD装置を実用化する事は困難と結論した。そこで、溶液気化式CVD法(所謂 Flash CVD法)を採用することによって、強誘電体材料SBTの高品質薄膜を成膜することに世界で初めて成功した。これを国際学会 ISIF '96 ("Performance of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films Grown by Chemical Vapor Deposition for Nonvolatile Memory Applications". C.Isobe, H.Yamato, H.yagi et al, 9th Internatinal Symposium on Integrated Ferroelectrics. Mar.1996) に発表して、高速不揮発性メモリFeRAM-LSIの商品化の可能性を世界で初めて実証した。

[0008] 固体材料を溶媒に溶解して溶液を作製し、この溶液を高温でガス化して、SBT薄膜合成反応に必要な反応ガスを作製する気化器は、当初、アメリカATMI製を採用した。しかし、この気化器は、十数時間で、目詰まりするため、量産用CVD装置の気化器には採用出来なかった。そのため、本発明者は、1996年に、島津製作所・吉岡氏や山形大学・工学部・物質工学科・都田教授に対して、高品質SBT薄膜を安定して成膜するために必要な、高性能溶液供給制御系と高性能気化器の開発と製造を、注文した。しかし開発納入された装置(溶液供給制御装置と気化器)には以下のような問題があり、SBT薄膜を安定して成膜する事ができなかった。尚、この装置(溶液供給制御装置と気化器)は特許文献1(特開2000-216150号公報)及び特許文献2(特開2002-105646号公報)に開示されている。

[0009] SBT薄膜を合成するための反応物質は、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$, BiPh_3 , $\text{Ta}(\text{OEt})_5$, $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})]_2$, $\text{Bi}(\text{OtAm})_3$, $\text{Bi}(\text{MMP})_3$ 等が採用されるが、特に $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})]_2 + \text{Bi}(\text{MMP})_3$ を用いると、320～420℃の低温で高速堆積(5～100nm/min)が可能であり、優れた段差被覆性と優れた電気特性を示す高品質のSBT薄膜を形成する事ができる。しかし、上記装置(溶液供給制御系と気化器)では、反応ガスに $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})]_2 + \text{Bi}(\text{MMP})_3$ を用いると、装置が短時間で目詰まりしてしまう。その原因を調査・考察してみたところ、原因は、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})]_2 + \text{Bi}(\text{MMP})_3$ の溶液を室温で混合すると $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})]_2$ と $\text{Bi}(\text{MMP})_3$ が反応して、溶解度が小さく、かつ昇華し難い物質が合成されるために溶液を流す流路や気化管先端が目詰まりする事であると判明した。以下、これらについて詳細に説明する。

[0010] 図11は、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})]_2$ のTG CHART(Ar 760/10Torr, O_2 760Torr)を示す図である。この図は、圧力が760Torr、流量が100ml/分のアルゴン雰囲気では $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})]_2$ の試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ101と、圧力が10Torr、流量が50ml/分のアルゴン雰囲気では前記試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ102と、圧力が760Torr、流量が100ml/分の酸素雰囲気では前記試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ103を示している。この図から、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})]_2$ は、アルゴン雰囲気では10Torrの圧力下において、約220℃で完全に昇華する事が分かる。

[0011] 図12は、 $\text{Bi}(\text{OtAm})_3$ のTG CHART (Ar 760/10Torr, O_2 760Torr)を示す図である。この図は、圧力が760Torr、流量が100ml/分のアルゴン雰囲気では $\text{Bi}(\text{OtAm})_3$ の試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ111と、圧力が10Torr、流量が50ml/分のアルゴン雰囲気では前記試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ112と、圧力が760Torr、流量が100ml/分の酸素雰囲気では前記試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の

変化を示すグラフ113を示している。この図から、 $\text{Bi}(\text{OtAm})_3$ は、アルゴン雰囲気で10 Torrの圧力下において、約130℃で約98%程度昇華する事がわかる。

[0012] 図13は、 $\text{Bi}(\text{MMP})_3$ のTG CHART (Ar 760/10Torr, O₂ 760Torr)を示す図である。この図は、圧力が760Torr、流量が100ml/分のアルゴン雰囲気では $\text{Bi}(\text{MMP})_3$ の試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ121と、圧力が10Torr、流量が50ml/分のアルゴン雰囲気では前記試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ122と、圧力が760Torr、流量が100ml/分の酸素雰囲気では前記試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ123を示している。この図から、 $\text{Bi}(\text{MMP})_3$ は、アルゴン雰囲気では10 Torrの圧力下において、約150℃で、完全に昇華する事が分かる。

[0013] 図14は、 $\text{Bi}(\text{OtAm})_3/\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ 混合体のTG CHART (Ar 760/10Torr, O₂ 760Torr)を示す図である。この図は、圧力が760Torr、流量が100ml/分のアルゴン雰囲気では $\text{Bi}(\text{OtAm})_3/\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ 混合体の試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ131と、圧力が760Torr、流量が100ml/分の酸素雰囲気では前記試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ133を示している。この図から $\text{Bi}(\text{OtAm})_3/\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ 混合体は、アルゴン雰囲気下で300℃以上まで加熱しても80%程度しか昇華しない事が分かる。

[0014] 以上のことから、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ と、 $\text{Bi}(\text{OtAm})_3$ は、単体ではほぼ100%昇華するが、混合すると、昇華しない部分が生じている。この悪化した昇華特性が、気化器の目詰まりを招くと考えられる。

[0015] 昇華特性悪化の原因は、図15に示すNMR (Hの核磁気共鳴) 特性から分かる。 $\text{Bi}(\text{OtAm})_3$ と $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ を混合すると、新たなNMR特性が観察されるようになり、これは新たな化合物が形成され存在する事を示す。

[0016] 図16は、 $\text{Bi}(\text{MMP})_3/\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ 混合体のTG CHART (Ar 760Torr)を示す図である。この図は、圧力が760Torr、流量が100ml/分のアルゴン雰囲気では $\text{Bi}(\text{MMP})_3/\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ 混合体の試料を30℃から600℃まで10℃/

分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフである。この図から、 $\text{Bi}(\text{MMP})_3 / \text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ 混合体も、アルゴン雰囲気下で80%程度しか昇華しなくなる事が分かる。

[0017] 図17は、 BiPh_3 のTG CHART (Ar 760/10Torr, O₂ 760Torr)を示す図である。この図は、圧力が760Torr、流量が100ml/分のアルゴン雰囲気下で BiPh_3 の試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ141と、圧力が10Torr、流量が50ml/分のアルゴン雰囲気下で前記試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ142と、圧力が760Torr、流量が100ml/分の酸素雰囲気下で前記試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ143を示している。この図から BiPh_3 は、約200℃で100%昇華する事が分かる。

[0018] 図18は、 $\text{BiPh}_3 / \text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ 混合体のTG CHART (Ar 760, O₂ 760Torr)を示す図である。この図は、圧力が760Torr、流量が100ml/分のアルゴン雰囲気下で $\text{BiPh}_3 / \text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ 混合体の試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ151と、圧力が760Torr、流量が100ml/分の酸素雰囲気下で前記試料を30℃から600℃まで10℃/分の昇温速度で昇温させた場合の試料重量の変化を示すグラフ153を示している。この図から $\text{BiPh}_3 / \text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ 混合体は、約280℃でほぼ100%昇華する事が分かる。

[0019] 図19は、Mixing Stability of BiPh_3 & $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ (NMR) 特性を示す図である。この図からは、 $\text{BiPh}_3 / \text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ 混合体には、新たな物質の合成が見られない。

図20は、 BiPh_3 TG-DTA CHART (O₂ 760Torr)を示す図である。この図に示すように、 BiPh_3 の酸化反応は、465℃で起きる。これは、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ の259℃、 $\text{Bi}(\text{MMP})_3$ の209℃、 $\text{Bi}(\text{OtAm})_3$ の205℃に比べて、酸化温度が高すぎるので、採用が困難である事が分かる。

[0020] $\text{Bi}(\text{OtAm})_3$ は、僅か180ppmの水分によって、加水分解反応が起きる。これは、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ が1650ppmの水分によって、 $\text{Bi}(\text{MMP})_3$ が1170ppmの水分によって加水分解反応が起きるのに比べて、桁違いに水分に敏感であり、 $\text{Bi}(\text{OtAm})_3$ の取り扱いが難しい事を示している。水分は必ず存在するので、水分と

$\text{Bi}(\text{OtAm})_3$ が反応し、作製されたBi酸化物が配管や流量計を目詰まりさせる可能性が高くなる。

[0021] 特許文献1:特開2000-216150号公報(第76-第78段落、第145-第167段落、図3、図8)

特許文献2:特開2002-105646号公報(第13-第14段落、図2)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0022] 前述した従来技術の問題点を纏めると下記のようになる。

室温で固体のケミカルを昇華させてガス化し、これをCVD用反応ガスに用いる技術は、薄膜堆積速度が遅く、ばらつく等の問題があり、実用化は困難と考えられる。

また、室温で固体のケミカルを用いて、これを溶媒に溶解させ、霧化して、次に高温で気化させる技術である溶液気化式CVD法は、堆積速度が速いが、溶液状態で化学反応が生じる現象があり、溶液配管等を目詰まりさせる問題がある。溶液配管等が目詰まりするとCVD装置を短時間でしか連続使用することができない。従って、溶液供給系に工夫を施す必要がある。

[0023] 本発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、溶液配管等における目詰まりを抑制して連続使用時間を長くしたCVD用気化器、溶液気化式CVD装置及びCVD用気化方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0024] 上記課題を解決するため、本発明に係るCVD用気化器は、キャリアガス中に複数の原料溶液を微粒子状又は霧状に分散させる分散部と、

前記分散部に前記複数の原料溶液を互いに分離して供給する複数の原料溶液通路と、

前記分散部に前記キャリアガスを前記複数の原料溶液それぞれと互いに分離して供給するキャリアガス通路と、

前記分散部で分散された前記原料溶液を気化する気化部と、

前記気化部と前記分散部が繋げられ、前記分散部で分散された前記原料溶液が前記気化部に導入される細孔と、

前記分散部、前記細孔及び前記気化部のうち少なくとも一つを洗浄する洗浄機構と、

を具備することを特徴とする。

[0025] 上記CVD用気化器によれば、洗浄機構を有するため、分散部、細孔及び気化部のうち少なくとも一つを洗浄することができる。原料溶液の気化を連続的に行っていくと、分散部、細孔及び気化管の少なくともいずれかに徐々に原料溶液中の溶質が析出し、次第に細孔を目詰まりさせていくが、洗浄機構を用いて分散部、細孔及び気化部のうち少なくとも一つを洗浄することにより、目詰まりを解消することができる。

[0026] また、本発明に係るCVD用気化器においては、前記キャリアガスの圧力をモニターする機構をさらに具備することが好ましい。この機構を用いてキャリアガスの圧力をモニターすることにより、細孔の目詰まりの状態を知ることができる。このため、分散部、細孔及び気化部のうち少なくとも一つを洗浄機構により洗浄する適切なタイミングを知ることができる。

[0027] 本発明に係るCVD用気化器は、キャリアガス中に複数の原料溶液を微粒子状又は霧状に分散させる分散部と、

前記分散部に前記複数の原料溶液を互いに分離して供給する複数の原料溶液通路と、

前記分散部に前記キャリアガスを前記複数の原料溶液それぞれと互いに分離して供給するキャリアガス通路と、

前記キャリアガスの圧力をモニターする機構と、

前記分散部で分散された前記原料溶液を気化する気化部と、

前記気化部と前記分散部が繋げられ、前記分散部で分散された前記原料溶液が前記気化部に導入される細孔と、

を具備することを特徴とする。

[0028] また、本発明に係るCVD用気化器において、前記分散部は前記細孔と前記複数の原料溶液通路それぞれの先端との間に配置され、前記細孔は前記複数の原料溶液通路及び前記キャリアガス通路それぞれに比べて径が小さいことが好ましい。

[0029] また、本発明に係るCVD用気化器において、前記原料溶液を気化する時、前記気

化部は減圧状態となり、前記分散部は加圧状態となることが好ましい。

- [0030] 本発明に係るCVD用気化器は、複数の原料溶液を互いに分離して供給する複数の原料溶液用配管と、
- 前記複数の原料溶液用配管の外側を包むように配置され、加圧されたキャリアガスが前記複数の原料溶液用配管それぞれの外側に流されるキャリアガス用配管と、
- 前記キャリアガス用配管の先端に設けられ、前記原料溶液用配管の先端から隔離された細孔と、
- 前記キャリアガス用配管の先端に接続され、前記細孔によって該キャリアガス用配管の内部に繋がれた気化管と、
- 前記キャリアガス用配管の先端、前記細孔及び前記気化部のうち少なくとも一つを洗浄する洗浄機構と、
- 前記気化管を加熱する加熱手段と、
- を具備することを特徴とする。

- [0031] 上記CVD用気化器によれば、洗浄機構を有するため、キャリアガス用配管の先端、細孔及び気化部のうち少なくとも一つを洗浄することができる。原料溶液の気化を連続的に行っていくと、キャリアガス用配管の先端、細孔及び気化管の少なくともいずれかに徐々に原料溶液中の溶質が析出し、次第に細孔を目詰まりさせていくが、洗浄機構を用いてキャリアガス用配管の先端、細孔及び気化部のうち少なくとも一つを洗浄することにより、目詰まりを解消することができる。

- [0032] また、本発明に係るCVD用気化器においては、前記キャリアガス用配管内のキャリアガスの圧力をモニターする機構をさらに具備することが好ましい。この機構を用いてキャリアガスの圧力をモニターすることにより、細孔の目詰まりの状態を知ることができる。このため、洗浄機構により洗浄する適切なタイミングを知ることができる。

- [0033] また、本発明に係るCVD用気化器において、前記洗浄機構は、キャリアガス用配管の先端及び細孔に溶剤を供給することにより洗浄するものであることも可能である。

- [0034] また、本発明に係るCVD用気化器においては、前記キャリアガス用配管内における前記細孔と前記複数の原料溶液用配管それぞれの先端との間において、前記キ

キャリアガスと前記複数の原料溶液を混合して、該キャリアガス中に該複数の原料溶液を微粒子状又は霧状に分散させ、この分散させた微粒子状又は霧状の原料溶液が、前記細孔を通して前記気化管に導入され、前記加熱手段によって加熱されて気化されるものである。これにより、細孔や細孔付近の気化管において原料溶液中の溶剤のみが気化することを抑制できるため、原料溶液が化学反応を起こすことを抑制でき、目詰まりすることを抑制できる。

[0035] また、本発明に係るCVD用気化器において、前記細孔は前記複数の原料溶液用配管及び前記キャリアガス用配管それぞれの口径に比べて小さいことが好ましい。

[0036] また、本発明に係るCVD用気化器において、前記複数の原料溶液は、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ を溶剤に混合したものと、 $\text{Bi}(\text{MMP})_3$ を溶剤に混合したものであり、前記キャリアガスはアルゴンガス又は窒素ガスであることも可能である。

[0037] 本発明に係る溶液気化式CVD装置は、前記のCVD用気化器のいずれかを具備することを特徴とする。

[0038] 本発明に係る溶液気化式CVD装置は、前記のいずれかのCVD用気化器と、前記気化管に接続された反応室と、を具備し、前記気化管で気化された原料溶液を用いて成膜することを特徴とする。

[0039] また、本発明に係る溶液気化式CVD装置においては、前記CVD用気化器を複数備え、該CVD用気化器の一部を前記洗浄機構により洗浄する状態とし、その他の該CVD用気化器を使用状態とし、前記使用状態のCVD用気化器を時間の経過とともに洗浄状態のCVD用気化器と変更することにより、気化された原料溶液を前記反応室に連続して供給するものであっても良い。これにより、溶液気化式CVD装置の連続運転時間をさらに長くすることができる。

[0040] 本発明に係るCVD用気化方法は、複数の原料溶液及びキャリアガスそれぞれを互いに分離して分散部に供給し、該分散部で混合して前記キャリアガス中に前記複数の原料溶液を微粒子状又は霧状に分散させ、その直後に前記原料溶液を断熱膨張させて気化する工程と、

前記分散部及び前記原料溶液を気化する領域の少なくともいずれか一方を洗浄

する工程と、

を具備することを特徴とする。

- [0041] 本発明に係るCVD用気化方法は、複数の原料溶液及びキャリアガスそれぞれを互いに分離して分散部に供給し、該分散部で混合して前記キャリアガス中に前記複数の原料溶液を微粒子状又は霧状に分散させ、その直後に前記原料溶液を断熱膨張させて気化する工程と、

前記気化する工程中に前記キャリアガスの圧力をモニターしておき、前記キャリアガスが所定の圧力を超えた場合に、前記複数の原料溶液を分散部に供給するのを停止し、前記分散部及び前記原料溶液を気化する領域の少なくともいずれか一方を洗浄する工程と、

を具備することを特徴とする。

- [0042] また、本発明に係るCVD用気化方法においては、前記洗浄する工程は、前記分散部及び前記原料溶液を気化する領域の少なくともいずれか一方に溶剤及びキャリアガスを流して洗浄する工程であり、前記洗浄する工程中に前記キャリアガスの圧力をモニターしておき、前記キャリアガスが所定の圧力以下になったときに前記溶剤を流すのを停止して洗浄を終了することも可能である。

- [0043] また、本発明に係るCVD用気化方法において、前記溶剤は、前記原料溶液に含まれる溶剤と同質であることも可能である。

- [0044] また、本発明に係るCVD用気化方法において、前記溶剤は、エチルシクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、オクタン、デカンからなる群から選ばれた1種又は複数の混合物であることも可能である。

発明の効果

- [0045] 以上説明したように本発明によれば、溶液配管等における目詰まりを抑制して連続使用時間を長くしたCVD用気化器、溶液気化式CVD装置及びCVD用気化方法を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0046] 以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

(実施の形態1)

図1(a)は、本発明の実施の形態1によるCVD用気化器の溶液供給系を模式的に示す構成図であり、図1(b)は、CVD用気化器の溶液供給系、分散部及び気化部を模式的に示す断面図である。

- [0047] 図1(a), (b)に示すように、CVD用気化器は第1及び第2の原料溶液用配管1, 2を有している。第1の原料溶液用配管1は第2の原料溶液用配管2に隣接して平行に配置されている。第1及び第2の原料溶液用配管1, 2の外側にはキャリアガス用配管3が配置されている。キャリアガス用配管3の内径は第1の原料溶液用配管1の外径と第2の原料溶液用配管2の外径との和より大きく形成されている。つまり、第1及び第2の原料溶液用配管1, 2はキャリアガス用配管3の内部に挿入されており、第1及び第2の原料溶液用配管1, 2を包むようにキャリアガス用配管3が形成されている。
- [0048] 第1の原料溶液用配管1の基端側はケミカル1及び溶剤を供給する第1の供給機構4に接続されている。第1の供給機構4はケミカル(例えば $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]_1$)を供給する供給源と溶剤を供給する供給源を有している。ケミカル1の供給源と第1の原料溶液用配管1との間にはバルブ6及びマスフローコントローラー(図示せず)が設けられている。前記溶剤の供給源と第1の原料溶液用配管1との間にはバルブ7及びマスフローコントローラー(図示せず)が設けられている。また、前記溶剤の供給源と第1の原料溶液用配管1との間で溶剤とケミカル1が合流(混合)するようになっている。
- [0049] 第2の原料溶液用配管2の基端側はケミカル2及び溶剤を供給する第2の供給機構5に接続されている。第2の供給機構5はケミカル(例えば $\text{Bi}(\text{MMP})_3$)を供給する供給源と溶剤を供給する供給源を有している。ケミカル2の供給源と第2の原料溶液用配管2との間にはバルブ8及びマスフローコントローラー(図示せず)が設けられている。前記溶剤の供給源と第2の原料溶液用配管2との間にはバルブ9及びマスフローコントローラー(図示せず)が設けられている。また、前記溶剤の供給源と第2の原料溶液用配管2との間で溶剤とケミカル2が合流(混合)するようになっている。
- [0050] キャリアガス用配管3の基端側はアルゴンガス及び窒素ガスを供給する第3の供給機構12に接続されている。第3の供給機構12はアルゴンガス(Ar)を供給する供給源と窒素ガス(N_2)を供給する供給源を有している。アルゴンガスの供給源とキャリアガス

用配管3との間にはバルブ10及びマスフローコントローラー(図示せず)が設けられている。窒素ガスの供給源とキャリアガス用配管3との間にはバルブ11及びマスフローコントローラー(図示せず)が設けられている。また、第3の供給機構12とキャリアガス用配管3との間には高精度圧力計17が配置されており、この高精度圧力計17はキャリアガス用配管3内のキャリアガスの圧力を常時モニターするものである。この高精度圧力計17は図示せぬ制御部に出力信号を送ることができる。これにより、制御画面にキャリアガスの圧力を表示して監視することが可能となる。

[0051] キャリアガス用配管3の先端には気化管13の一端が接続されている。キャリアガス用配管3の先端には細孔が設けられており、この細孔によってキャリアガス用配管3の内部と気化管13の内部が繋がられている。また、気化管13の周囲にはヒーターが設けられており、このヒーターによって気化管13を例えば270℃程度に加熱するようになっている。また、気化管13の他端は図示せぬ反応室に接続されている。

[0052] 第1及び第2の原料溶液用配管1, 2それぞれの先端は前記細孔から離間されている。即ち、キャリアガス用配管3内における第1及び第2の原料溶液用配管1, 2それぞれの先端と前記細孔との間には分散部14が設けられている。この分散部14は、第1の原料溶液用配管1の先端から流れ出る第1の原料溶液(ケミカル1と溶剤を混合したもの)、第2の原料溶液用配管2の先端から流れ出る第2の原料溶液(ケミカル2と溶剤を混合したもの)、及びキャリアガス用配管3から流れ出るアルゴンガス又は窒素ガスを混合して、アルゴンガス中又は窒素ガス中に第1及び第2の原料溶液それぞれを微粒子状又は霧状に分散させるものである。

[0053] 次に、上記CVD用気化器の動作について説明する。

まず、バルブ6を開けて第1の供給機構4から第1の原料溶液を所定の流量及び所定の圧力で第1の原料溶液用配管1に供給する。第1の原料溶液は例えば $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ と溶剤を混合したものである。また、バルブ8を開けて第2の供給機構5から第2の原料溶液を所定の流量及び所定の圧力で第2の原料溶液用配管2に供給する。第2の原料溶液は例えば $\text{Bi}(\text{MMP})_3$ と溶剤を混合したものである。また、バルブ10, 11を開けて第3の供給機構12からキャリアガスを所定の流量及び圧力でキャリアガス用配管3に供給する。キャリアガスは例えばアルゴンガス又は窒

素ガスである。

[0054] 次いで、第1の原料溶液は第1の原料溶液用配管1を通して分散部14に供給され、第2の原料溶液は第2の原料溶液用配管2を通して分散部14に供給され、加圧されたキャリアガスはキャリアガス用配管3を通して分散部14に供給される。そして分散部14において、第1及び第2の原料溶液とキャリアガスが混合され、キャリアガス中に第1及び第2の原料溶液それぞれが微粒子状又は霧状に分散される。第1及び第2の原料溶液が分散部14で混合された時から微粒子状又は霧状に分散されるまでは1秒以内であることが好ましい。

[0055] 次いで、分散部14でキャリアガス中に分散された第1及び第2の原料溶液は細孔を通して気化管13に導入される。気化管13において、分散され霧化した第1及び第2の原料溶液は、ヒーターによって瞬時に約270℃に加熱される。

このとき分散部14内の圧力と気化管13内の圧力とは大きな差がある。気化管13内は減圧下であり、分散部14内は加圧下である。気化管13内の圧力は例えば5〜30 Torrであるのに対し、分散部14内の圧力は例えば1500〜2200 Torrである。このような圧力差を設けることにより、キャリアガスは、超高速で気化管に噴出し、圧力差に基づいて膨張(例えば断熱膨張)する。これにより第1及び第2の原料溶液に含まれるケミカルの昇華温度は低下するため、ヒーターからの熱で原料溶液(ケミカルも含む)は気化する。また第1及び第2の原料溶液は、高速のキャリアガス流によって、分散部14で分散させた直後 微細な霧になるために瞬時に気化管13内で気化しやすくなる。

[0056] このようにしてCVD用気化器で第1及び第2の原料溶液を気化して原料ガスを形成する。この原料ガスは気化管13を通して反応室に送られ、この反応室でCVD法によって被処理基板に薄膜が成膜される。

[0057] 前述したように原料溶液を気化しているときに、高精度圧力計17によって常にキャリアガスの圧力をリアルタイムでモニターする。前記CVD用気化器を連続して使用していくと、分散部14、細孔の少なくともいずれかに徐々に原料溶液中の溶質が析出し、次第に細孔(噴霧口)を目詰まりさせていく。この現象は次のようなものである。

[0058] 減圧雰囲気下(約5〜30 Torr)の高温の気化管13の上部に、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4)_4]$

OMe)]₂とBi(MMP)₃および溶剤(例えば、エチルシクロヘキサンECH)とキャリアガス(例えば、アルゴン、窒素等)を噴霧し霧化するが、この時、霧の一部が噴霧口に付着し液化する。そしてこの噴霧口に付着した溶液は、減圧雰囲気と高温状態の気化管13からの輻射熱によって、蒸気圧が大きな溶媒(例えば、エチルシクロヘキサンECH)だけが蒸発するため、溶質が析出し、噴霧口を目詰まりさせる。

- [0059] 前記目詰まりが進むにつれてキャリアガス用配管3内のキャリアガスの圧力が高くなっていく。そしてキャリアガスの圧力が所定圧力(例えば200KPa)を超えたという高精度圧力計17からの出力信号を制御部で受信した後に、バルブ6, 8を閉じてSr[Ta(OC₂H₄OMe)]₅の溶液及びBi(MMP)₃の溶液の供給を停止し、バルブ7, 9を開いて、溶剤のみを流す。又は前記高温気化管の出口をリアクタから排気側(図示せず)に切り替え、溶剤及びキャリアガスのみを原料溶液用配管1, 2及びキャリアガス用配管3に供給し、洗浄を行う。この時、溶剤の流量は、ケミカル溶液流量の2倍乃至10倍以上に増加させ、洗浄効果を高める事ができる。これにより、噴霧口から溶剤を噴霧し、析出していた原料溶液中の溶質を溶剤によって再び溶かして洗浄除去することができる。尚、本実施の形態では、洗浄工程で用いる溶剤を第1及び第2の供給機構4, 5から供給しているが、これに限定されるものではなく、洗浄工程用の溶剤供給機構を別に設けておき、この溶剤供給機構から洗浄用の溶剤を供給することも可能である。また、洗浄除去する前に、反応室内の被処理基板を取り出しておき、洗浄除去が終了した後に反応室内に新たな被処理基板を投入することが好ましい。原料溶液中の溶質が析出し、分散部14他に付着すると、CVD薄膜の堆積速度の低下や組成の変動が観測され、これはCVD薄膜堆積工程の再現性の低下と品質低下・歩留まり低下を意味する。これを避けるため、実際の製造工程では、気化器の目詰まりが観測される前に洗浄を行う事が望ましく、例えば1枚製造し、次のウェーハをチャンバーに入れてCVD薄膜堆積を開始する数分間の待ち時間中に気化管等の洗浄処理を行えば、再現性の向上を図る事ができる。

- [0060] 前記洗浄工程中においても高精度圧力計17によってキャリアガス用配管3内のキャリアガスの圧力をモニターする。これにより細孔の目詰まり状況をモニターする。前記洗浄工程を続けていくと、析出していた溶質を溶かしていくので、次第に細孔(噴霧

口)の目詰まりを解消していく。このため、キャリアガスの圧力が低下していく。そしてキャリアガスの圧力が所定圧力(例えば100Kpa)以下となったという高精度圧力計17からの出力信号を制御部で受信した後に、再びバルブ6, 8を開いて溶液の供給を開始し、原料溶液の気化を行う。

[0061] 尚、バルブ6ー9から第1及び第2の原料溶液用配管1, 2の先端までの配管容量は、CVD時に流す溶液の流量を X_{cc} /分とした場合、 $8X_{cc}$ 以下が好ましく、より好ましくは $2X_{cc}$ 以下であり、さらに好ましくは X_{cc} 以下である。

[0062] また、上記実施の形態1では、噴霧口に生じた目詰まりを溶剤によって洗浄除去するタイミングを、高精度圧力計17でキャリアガスの圧力をモニターすることにより計っているが、これに限定されるものではなく、所定の時間が経過した後に、溶剤とキャリアガスを流して洗浄除去することも可能である。

[0063] 上記実施の形態1によれば、細孔(噴霧口)が完全に目詰まりする前に、噴霧口を溶剤によって洗浄することにより、再び噴霧口を元の状態に戻すことができる。従って、CVD用気化器を使用する間に洗浄工程を入れることにより、極めて長時間のCVD用気化器の使用が可能となる。目詰まりしたCVD用気化器を分解して洗浄し、再度組み立てる工数は10時間程度かかるが、上記洗浄工程は数分の時間で終了するため、装置稼動時間を大幅に増加させ、製造コストを大幅に低減することが可能となる。

[0064] また、本実施の形態では、第1及び第2の原料溶液用配管1, 2を互いに隣接して平行に配置し、これらの配管1, 2の外側にキャリアガス用配管3を配置することにより、第1の原料溶液($\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OEtOMe})]_2$)と第2の原料溶液($\text{Bi}(\text{MMP})_3$)を互いに分離して分散部14に供給することができる。これにより、第1の原料溶液と第2の原料溶液が溶液状態で化学反応を起こすことを防止でき、配管内部で目詰まりすることを防止できる。よって、CVD用気化器の連続使用時間を長くすることができる。

[0065] また、本実施の形態では、第1及び第2の原料溶液用配管1, 2それぞれの外部をより大口径のキャリアガス用配管3で包み、原料溶液用配管1, 2とキャリアガス用配管3との隙間にキャリアガスを流す構造を採用し、その下流側に断熱膨張させる気化管を設けている。つまり、原料溶液用配管1, 2の外側の前記隙間に加圧されたキャリ

アガスを高速で流すため、第1及び第2の原料溶液用配管1, 2、キャリアガス用配管3及び分散部14において温度上昇を抑制することができる。従って、分散部14において原料溶液中の溶剤のみが気化することを抑制できるため、分散部14で原料溶液が化学反応を起こすことを抑制でき、分散部14や細孔で目詰まりすることを抑制できる。よって、CVD用気化器の連続使用時間を長くすることができる。

[0066] また、本実施の形態では、分散部14でキャリアガスに第1及び第2の原料溶液を混合させた直後(1秒以内)に微粒子状又は霧状に分散させることにより、分散部14において原料溶液中の溶剤のみが気化することを抑制できるため、分散部14で原料溶液が化学反応を起こすことを抑制でき、分散部14や細孔で目詰まりすることを抑制できる。よって、CVD用気化器の連続使用時間を長くすることができる。

[0067] また、本実施の形態では、第1及び第2の原料溶液を分散部14で分散させ、この分散させた微粒子状又は霧状の原料溶液を気化管13内で加熱して瞬時に気化(ガス化)させることができる。従って、細孔や細孔付近の気化管13において原料溶液中の溶剤のみが気化することを抑制できるため、細孔や細孔付近の気化管で原料溶液が化学反応を起こすことを抑制でき、細孔や細孔付近の気化管で目詰まりすることを抑制できる。よって、CVD用気化器の連続使用時間を長くすることができる。

[0068] 上述したように本実施の形態では、配管1〜3、分散部14、細孔及び気化管で目詰まりすることを抑制すると共に目詰まりしても洗浄工程を施して元の状態に戻すことにより、CVD用気化器を安定して長時間連続使用することが可能となる。従って、強誘電体材料PZT、SBT等の薄膜を再現性及び制御性良く成膜することができ、CVD用気化器及び溶液気化式CVD装置の高性能化を実現できる。

[0069] 上述したとおり、目詰まりを監視するモニターとしての高精度圧力計17を設置しても、洗浄工程を行う必要があるため、CVD用気化器を完全に連続使用することはできない。そこで、1台の反応室に対して、複数の洗浄機構付きCVD用気化器を設置すれば、数百時間以上の連続堆積ができる溶液気化式CVD装置を実現することが可能となる。具体的には、例えば12台の洗浄機構付きCVD用気化器を設置し、そのうち2台は常に洗浄状態にし、他の10台のCVD用気化器を常に連続使用する。こうすれば溶液気化式CVD装置の数百時間以上もの連続運転が可能となるだけでな

く、薄膜の堆積速度も格段に向上することが期待できる。このような複数のCVD用気化器を順次洗浄しながら長時間の連続堆積を行う溶液気化式CVD装置は、例えば非常に長いテープ状の基板上に超伝導酸化物薄膜であるYBCOを10 μ m程度の厚さで成膜する場合に特に有効である。

[0070] (実施の形態2)

図2(a)は、本発明の実施の形態2によるCVD用気化器の溶液供給系を模式的に示す構成図であり、図1(a)と同一部分には同一符号を付し、異なる部分についての説明する。

[0071] 図2(a)に示すCVD用気化器は、3つの原料溶液を分散部に供給する3つの配管1, 2, 15を有している。つまり、第1の原料溶液用配管1と第2の原料溶液用配管2と第3の原料溶液用配管15は互いに隣接して平行に配置されている。第1乃至第3の原料溶液用配管1, 2, 15の外側にはキャリアガス用配管3が配置されている。即ち、第1乃至第3の原料溶液用配管1, 2, 15はキャリアガス用配管3の内部に挿入されており、第1乃至第3の原料溶液用配管1, 2, 15を包むようにキャリアガス用配管3が形成されている。

[0072] 第3の原料溶液用配管15の基端側はケミカル3及び溶剤を供給する第3の供給機構(図示せず)に接続されている。第3の供給機構はケミカル3を供給する供給源と溶剤を供給する供給源を有している。ケミカル3の供給源と第3の原料溶液用配管15との間にはバルブ(図示せず)及びマスフローコントローラー(図示せず)が設けられている。前記溶剤の供給源と第3の原料溶液用配管15との間にはバルブ(図示せず)及びマスフローコントローラー(図示せず)が設けられている。また、前記溶剤の供給源と第3の原料溶液用配管15との間で溶剤とケミカル3が合流(混合)するようになっている。

[0073] 第1乃至第3の原料溶液用配管1, 2, 15それぞれの先端は細孔から離間されている。即ち、キャリアガス用配管3内における第1乃至第3の原料溶液用配管1, 2, 15それぞれの先端と前記細孔との間には分散部が設けられている。この分散部は、第1の原料溶液用配管1の先端から流れ出る第1の原料溶液(ケミカル1と溶剤を混合したもの)、第2の原料溶液用配管2の先端から流れ出る第2の原料溶液(ケミカル2と

溶剤を混合したもの)、第3の原料溶液用配管15の先端から流れ出る第3の原料溶液(ケミカル3と溶剤を混合したもの)、及びキャリアガス用配管3から流れ出るアルゴンガス又は窒素ガスを混合して、アルゴンガス中又は窒素ガス中に第1乃至第3の原料溶液それぞれを微粒子状又は霧状に分散させるものである。

[0074] 上記実施の形態2においても実施の形態1と同様の効果を得ることができる。

[0075] (実施の形態3)

図2(b)は、本発明の実施の形態3によるCVD用気化器の溶液供給系を模式的に示す構成図であり、図2(a)と同一部分には同一符号を付し、異なる部分についてのみ説明する。

[0076] 図2(b)に示すCVD用気化器は、4つの原料溶液を分散部に供給する4つの配管1, 2, 15, 16を有している。つまり、第1の原料溶液用配管1と第2の原料溶液用配管2と第3の原料溶液用配管15と第4の原料溶液用配管16は互いに隣接して平行に配置されている。第1乃至第4の原料溶液用配管1, 2, 15, 16の外側にはキャリアガス用配管3が配置されている。即ち、第1乃至第4の原料溶液用配管はキャリアガス用配管3の内部に挿入されており、第1乃至第4の原料溶液用配管を包むようにキャリアガス用配管3が形成されている。

[0077] 第4の原料溶液用配管16の基端側はケミカル4及び溶剤を供給する第4の供給機構(図示せず)に接続されている。第4の供給機構はケミカル4を供給する供給源と溶剤を供給する供給源を有している。ケミカル4の供給源と第4の原料溶液用配管16との間にはバルブ(図示せず)及びマスフローコントローラー(図示せず)が設けられている。前記溶剤の供給源と第4の原料溶液用配管16との間にはバルブ(図示せず)及びマスフローコントローラー(図示せず)が設けられている。また、前記溶剤の供給源と第4の原料溶液用配管16との間で溶剤とケミカル4が合流(混合)するようになっている。

[0078] 第1乃至第4の原料溶液用配管1, 2, 15, 16それぞれの先端は細孔から離間されている。即ち、キャリアガス用配管3内における第1乃至第4の原料溶液用配管それぞれの先端と前記細孔との間には分散部が設けられている。この分散部は、第1の原料溶液用配管1の先端から流れ出る第1の原料溶液(ケミカル1と溶剤を混合した

もの)、第2の原料溶液用配管2の先端から流れ出る第2の原料溶液(ケミカル2と溶剤を混合したもの)、第3の原料溶液用配管15の先端から流れ出る第3の原料溶液(ケミカル3と溶剤を混合したもの)、第4の原料溶液用配管16の先端から流れ出る第4の原料溶液(ケミカル4と溶剤を混合したもの)、及びキャリアガス用配管3から流れ出るアルゴンガス又は窒素ガスを混合して、アルゴンガス中又は窒素ガス中に第1乃至第3の原料溶液それぞれを微粒子状又は霧状に分散させるものである。

[0079] 上記実施の形態3においても実施の形態2と同様の効果を得ることができる。

[0080] 尚、本発明は上述した実施の形態に限定されるものではなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することが可能である。例えば、本発明のCVD用気化器、CVD用気化方法及び溶液気化式CVD装置の応用範囲は広く、高速不揮発性メモリであるFeRAM-LSI用の高品質の強誘電体薄膜(例えばSBT、PZT薄膜)の成膜に限られず、様々なケミカル、例えば蒸気圧が低い物質、YBCO(Super Conductive Oxide)、Thick PZT/PLZT/SBT(Filter, MEMS, Optical Interconnect, HD)、Metal (Ir, Pt, Cu)、Barrier Metal(TiN, TaN)、High k(HfO_x, Al₂O₃, BST etc) 等を用いることが可能である。

[0081] また、上記実施の形態では、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]_2$ を溶剤に溶解した第1の原料溶液と $\text{Bi}(\text{MMP})_3$ を溶剤に溶解した第2の原料溶液を用いているが、これらの原料溶液に限定されるものではなく、他の固体材料を溶媒に溶解して作製した原料溶液を用いることも可能である。さらには、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]_2$ 等の液体原料そのものを原料溶液として用いてもよいし、液体原料を溶媒に混ぜたものを原料溶液として用いることも可能である。

[0082] また、上記実施の形態では、1種類の薄膜を被処理基板に成膜する場合について説明しているが、これに限定されるものではなく、複数種類の薄膜を被処理基板に連続的に成膜することも可能である。詳細には、原料溶液とキャリアガスを、CVD用気化器を経由して反応室(CVDチャンバー)に適当な時間流して被処理基板上に第1の薄膜を成膜した後、原料溶液のバルブを排気側に切り替え、新たな原料溶液を所定の流量でCVD用気化器を経由して反応室に供給し、この新たな原料溶液の流量の和(容積)が前記バルブからCVD用気化器にいたるまでの配管容量の1倍ないし

5倍を越えたら、新たな原料溶液とキャリアガスを、CVD用気化器を経由して反応室に適当な時間流して被処理基板上に第2の薄膜を成膜することにより、組成が異なる2種類の薄膜を連続して成膜することが可能である。また、この動作を繰り返すことにより3種類以上の薄膜を連続して成膜することも可能となる。また、新たな原料溶液を反応室に供給する際、被処理基板の温度及び反応室の反応圧力を変更しても良い。

実施例

[0083] 以下、実施例について説明する。

キャリアガスの圧力をモニターした結果を図3～図8に示す。

図3に示すように、モニタポイント80において、気化管13にケミカルを流し始めると、キャリアガスの圧力は次第に上昇し、ポイント420においては、BiMMPのキャリアガス圧力は、220kPa(約2.2気圧 ゲージ圧)まで上昇する。この時点で、BiMMP(0.2ccm)を止めて、洗浄溶剤ECHを流す(0.5ccm)。するとキャリアガスの圧力は、急激に低下し、440ポイントでは120kPaに達して安定する。このキャリアガスの圧力低下は、噴霧器先端(細孔)に付着したBiMMPが洗浄除去された事を示している。

[0084] 図4～図6も同様であり、噴霧器先端への付着現象は、再現性良く発生している事が分かる。この現象は、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ と $\text{Bi}(\text{MMP})_3$ を用いたSBTCVDに限る現象ではなく、下記ケミカルを用いるPZTCVDにおいても同様に観察された。PZTCVD用ケミカルは、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2 / \text{ECH}$ (0.15 mol/L), $\text{Zr}(\text{DIBM})_4 / \text{ECH}$ (0.15 mol/L), $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_2(\text{DPM})_2 / \text{ECH}$ (0.30 mol/L)である。

[0085] 図8において、キャリアガスの変動は小さい。 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ と $\text{Bi}(\text{MMP})_3$ の溶液の濃度を1/2に低下させたため、噴霧器先端(細孔)の目詰まり進行が減少している事が分かる。図8においては、約40分間のSBT薄膜堆積中 キャリアガスの圧力の上昇は観察されず、さらに1回毎に洗浄操作を行うことによって、目詰まりが全く無い状態で、SBTCVDを行う事が出来た。

[0086] この気化器で、SBTCVDの再現性試験を行った結果を図9及び図10に示した。

図9は、成膜速度の再現性を示す。100バッチの成膜速度試験を行い、平均成膜速度は、7.29nm/min. $\sigma=0.148\text{nm/min.}$ と、優れた連続成膜と優れた再現性が得ら

れた。

- [0087] 図10は、成膜組成の再現性を示す。100パッチの成膜速度試験を行い、Bi/Sr組成比は、平均3.08 σ =0.065 と優れた再現性が得られた。Ta/Sr組成比は、平均2.07 σ =0.0166 と、連続成膜と優れた再現性が得られた。

図面の簡単な説明

- [0088] [図1]図1(a)は本発明の実施の形態1によるCVD用気化器の溶液供給系を模式的に示す構成図であり、図1(b)はCVD用気化器の溶液供給系、分散部及び気化部を模式的に示す断面図である。
- [図2]図2(a)は本発明の実施の形態2によるCVD用気化器の溶液供給系を模式的に示す構成図であり、図2(b)は本発明の実施の形態3によるCVD用気化器の溶液供給系を模式的に示す構成図である。
- [図3]図3は、キャリアガスの圧力をモニターした実験結果を示す図である。
- [図4]図4は、キャリアガスの圧力をモニターした実験結果を示す図である。
- [図5]図5は、キャリアガスの圧力をモニターした実験結果を示す図である。
- [図6]図6は、キャリアガスの圧力をモニターした実験結果を示す図である。
- [図7]図7は、キャリアガスの圧力をモニターした実験結果を示す図である。
- [図8]図8は、キャリアガスの圧力をモニターした実験結果を示す図である。
- [図9]図9は、実施の形態1によるCVD用気化器でSBTCVDの再現性試験を行った実験結果を示す図である。
- [図10]図10は、実施の形態1によるCVD用気化器でSBTCVDの再現性試験を行った実験結果を示す図である。
- [図11]図11は、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ のTG CHART(Ar 760/10Torr, O_2 760Torr)を示す図である。
- [図12]図12は、 $\text{Bi}(\text{OtAm})_3$ のTG CHART (Ar 760/10Torr, O_2 760Torr)を示す図である。
- [図13]図13は、 $\text{Bi}(\text{MMP})_3$ のTG CHART (Ar 760/10Torr, O_2 760Torr)を示す図である。
- [図14]図14は、 $\text{Bi}(\text{OtAm})_3/\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5]_2$ 混合体のTG CHART (Ar 760/10Torr, O_2

760Torr)を示す図である。

[図15]図15は、NMR (Hの核磁気共鳴)特性を示す図である。

[図16]図16は、 $\text{Bi}(\text{MMP})_3 / \text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ 混合体のTG CHART (Ar 760Torr)を示す図である。

[図17]図17は、 BiPh_3 のTG CHART (Ar 760/10Torr, O₂ 760Torr)を示す図である。

[図18]図18は、 $\text{BiPh}_3 / \text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ 混合体のTG CHART (Ar 760, O₂ 760Torr)を示す図である。

[図19]図19は、Mixing Stability of BiPh_3 & $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ (NMR) 特性を示す図である。

[図20]図20は、 BiPh_3 TG-DTA CHART (O₂ 760Torr)を示す図である。

符号の説明

- [0089]
- 1…第1の原料溶液用配管
 - 2…第2の原料溶液用配管
 - 3…キャリアガス用配管
 - 4…第1の供給機構
 - 5…第2の供給機構
 - 6～11…バルブ
 - 12…第3の供給機構
 - 13…気化管
 - 14…分散部
 - 15…第3の原料溶液用配管
 - 16…第4の原料溶液用配管

請求の範囲

- [1] キャリアガス中に複数の原料溶液を微粒子状又は霧状に分散させる分散部と、
前記分散部に前記複数の原料溶液を互いに分離して供給する複数の原料溶液通路と、
前記分散部に前記キャリアガスを前記複数の原料溶液それぞれと互いに分離して供給するキャリアガス通路と、
前記分散部で分散された前記原料溶液を気化する気化部と、
前記気化部と前記分散部が繋がられ、前記分散部で分散された前記原料溶液が前記気化部に導入される細孔と、
前記分散部、前記細孔及び前記気化部のうち少なくとも一つを洗浄する洗浄機構と、
を具備することを特徴とするCVD用気化器。
- [2] 前記キャリアガスの圧力をモニターする機構をさらに具備することを特徴とする請求の範囲1に記載のCVD用気化器。
- [3] キャリアガス中に複数の原料溶液を微粒子状又は霧状に分散させる分散部と、
前記分散部に前記複数の原料溶液を互いに分離して供給する複数の原料溶液通路と、
前記分散部に前記キャリアガスを前記複数の原料溶液それぞれと互いに分離して供給するキャリアガス通路と、
前記キャリアガスの圧力をモニターする機構と、
前記分散部で分散された前記原料溶液を気化する気化部と、
前記気化部と前記分散部が繋がられ、前記分散部で分散された前記原料溶液が前記気化部に導入される細孔と、
を具備することを特徴とするCVD用気化器。
- [4] 複数の原料溶液を互いに分離して供給する複数の原料溶液用配管と、
前記複数の原料溶液用配管の外側を包むように配置され、加圧されたキャリアガスが前記複数の原料溶液用配管それぞれの外側に流されるキャリアガス用配管と、
前記キャリアガス用配管の先端に設けられ、前記原料溶液用配管の先端から離隔

された細孔と、

前記キャリアガス用配管の先端に接続され、前記細孔によって該キャリアガス用配管の内部に繋がれた気化管と、

前記キャリアガス用配管の先端、前記細孔及び前記気化部のうち少なくとも一つを洗浄する洗浄機構と、

前記気化管を加熱する加熱手段と、

を具備することを特徴とするCVD用気化器。

- [5] 前記キャリアガス用配管内のキャリアガスの圧力をモニターする機構をさらに具備することを特徴とする請求の範囲4に記載のCVD用気化器。
- [6] 前記洗浄機構は、キャリアガス用配管の先端及び細孔に溶剤を供給することにより洗浄するものである請求の範囲4又は5に記載のCVD用気化器。
- [7] 請求の範囲1乃至6のいずれか一項に記載のCVD用気化器を具備することを特徴とする溶液気化式CVD装置。
- [8] 請求の範囲4乃至6のいずれか一項に記載のCVD用気化器と、
前記気化管に接続された反応室と、
を具備し、
前記気化管で気化された原料溶液を用いて成膜することを特徴とする溶液気化式CVD装置。
- [9] 前記CVD用気化器を複数備え、該CVD用気化器の一部を前記洗浄機構により洗浄する状態とし、その他の該CVD用気化器を使用状態とし、前記使用状態のCVD用気化器を時間の経過とともに洗浄状態のCVD用気化器と変更することにより、気化された原料溶液を前記反応室に連続して供給することを特徴とする請求の範囲8に記載の溶液気化式CVD装置。
- [10] 複数の原料溶液及びキャリアガスそれぞれを互いに分離して分散部に供給し、該分散部で混合して前記キャリアガス中に前記複数の原料溶液を微粒子状又は霧状に分散させ、その直後に前記原料溶液を断熱膨張させて気化する工程と、
前記分散部及び前記原料溶液を気化する領域の少なくともいずれか一方を洗浄する工程と、

を具備することを特徴とするCVD用気化方法。

- [11] 複数の原料溶液及びキャリアガスそれぞれを互いに分離して分散部に供給し、該分散部で混合して前記キャリアガス中に前記複数の原料溶液を微粒子状又は霧状に分散させ、その直後に前記原料溶液を断熱膨張させて気化する工程と、

前記気化する工程中に前記キャリアガスの圧力をモニターしておき、前記キャリアガスが所定の圧力を超えた場合に、前記複数の原料溶液を分散部に供給するのを停止し、前記分散部及び前記原料溶液を気化する領域の少なくともいずれか一方を洗浄する工程と、

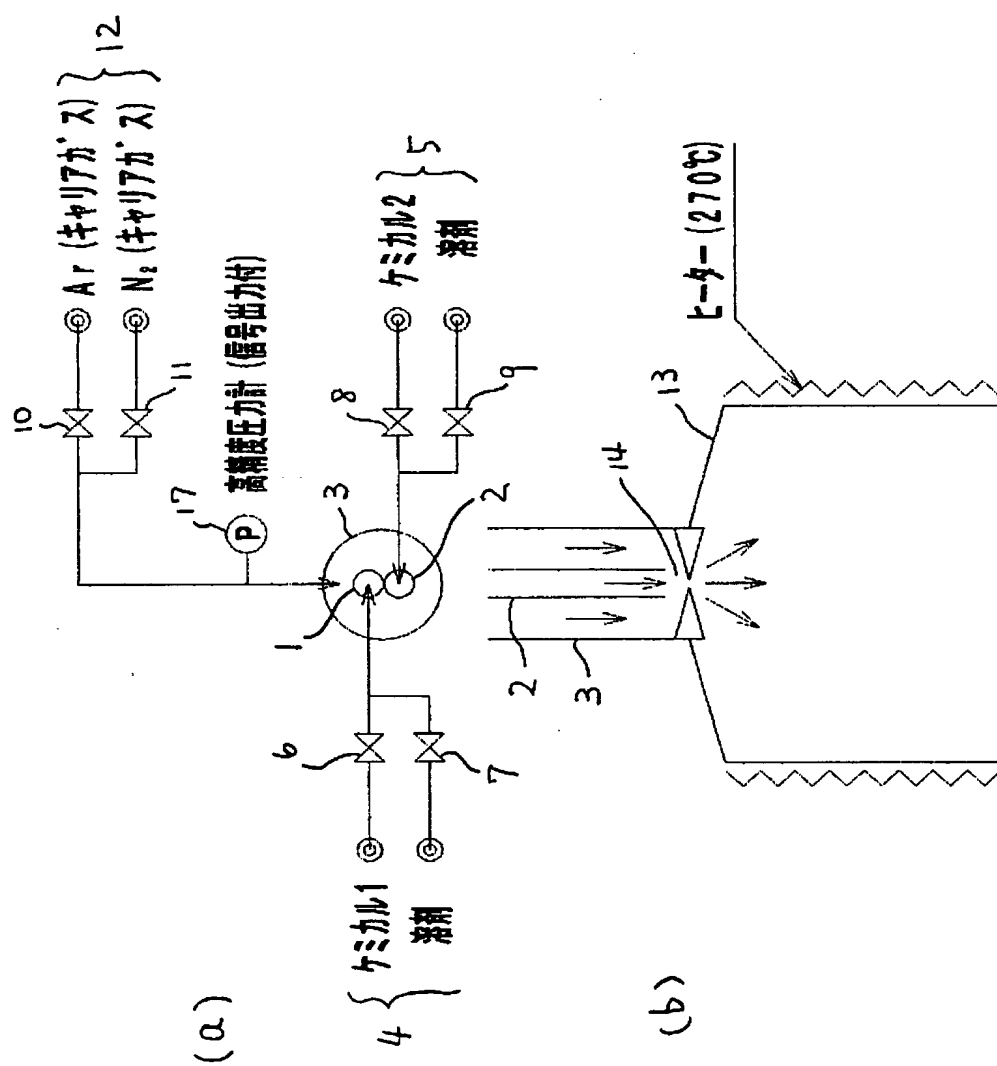
を具備することを特徴とするCVD用気化方法。

- [12] 前記洗浄する工程は、前記分散部及び前記原料溶液を気化する領域の少なくともいずれか一方に溶剤及びキャリアガスを流して洗浄する工程であり、前記洗浄する工程中に前記キャリアガスの圧力をモニターしておき、前記キャリアガスが所定の圧力以下になったときに前記溶剤を流すのを停止して洗浄を終了することを特徴とする請求の範囲11に記載のCVD用気化方法。

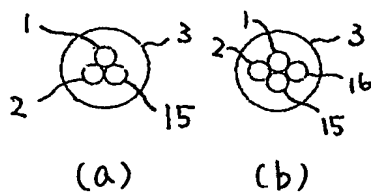
- [13] 前記溶剤は、前記原料溶液に含まれる溶剤と同質であることを特徴とする請求の範囲11又は12に記載のCVD用気化方法。

- [14] 前記溶剤は、エチルシクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、オクタン、デカンからなる群から選ばれた1種又は複数の混合物であることを特徴とする請求の範囲11乃至13に記載のCVD用気化方法。

[図1]

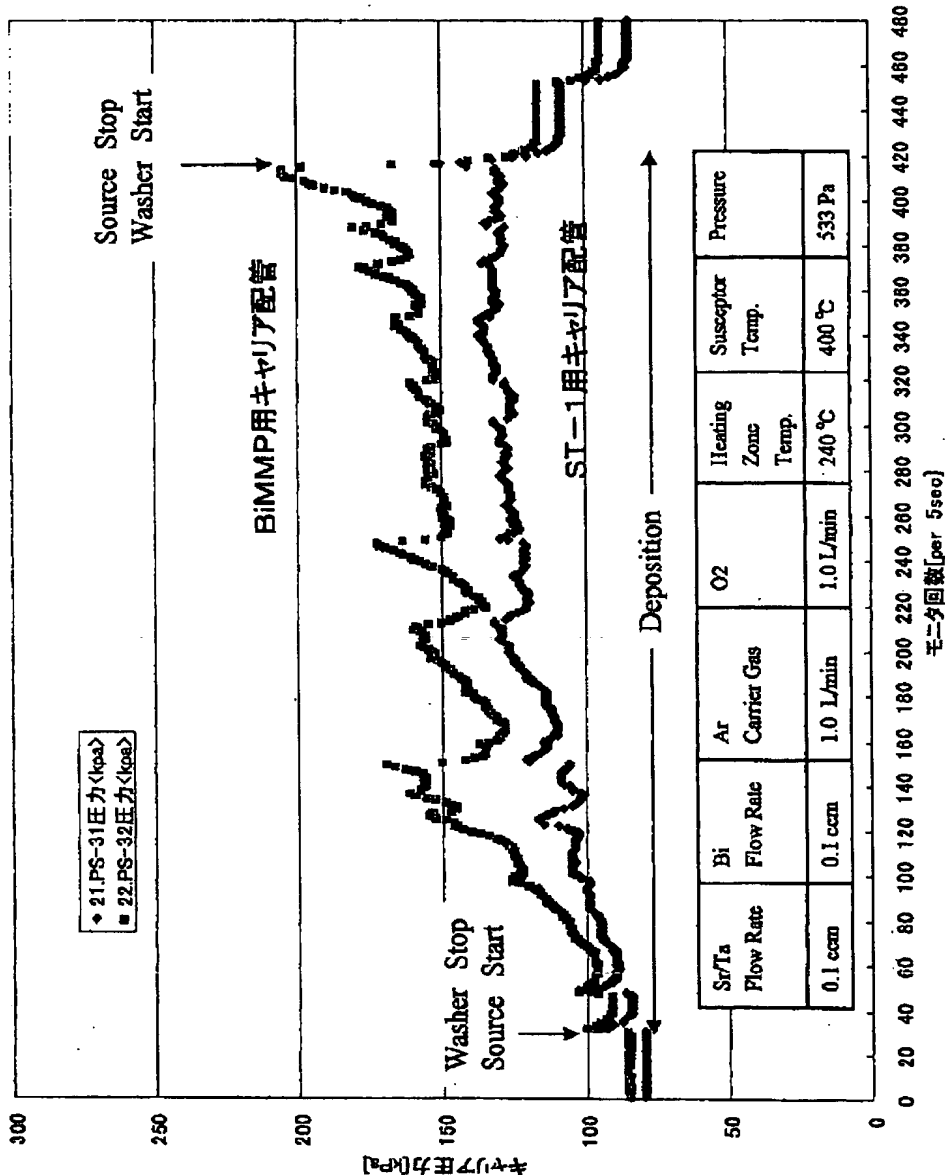


[図2]



[図3]

Profile of Carrier Gas Pressure during Thin Film Formation(previous)

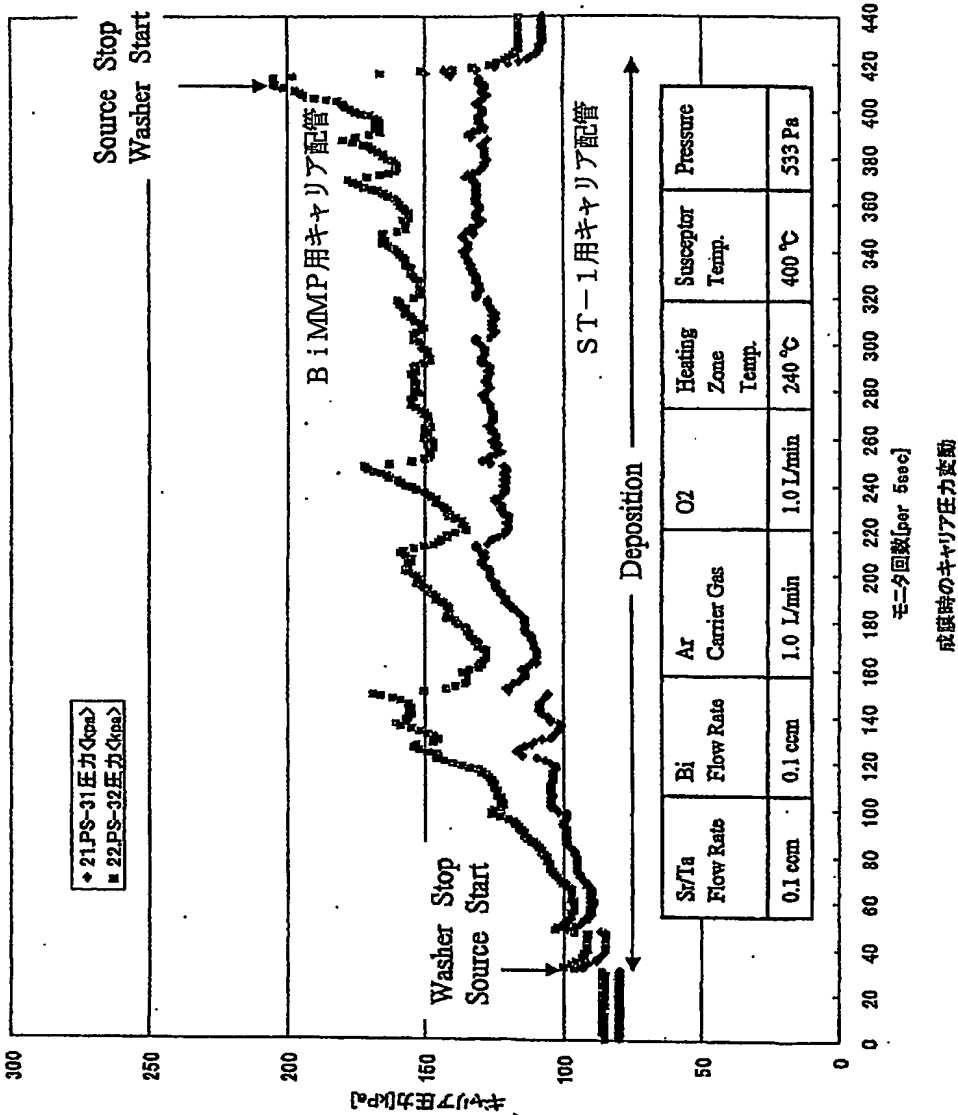


成膜時のキャリア圧力変動

SBT Precursors: $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]_2 / \text{ECH} (0.1\text{mol/L}), \text{Bi}(\text{MMP})_3 / \text{ECH} (0.2\text{mol/L}), \text{PET/ECH} (0.1\text{mol/L})$

[図4]

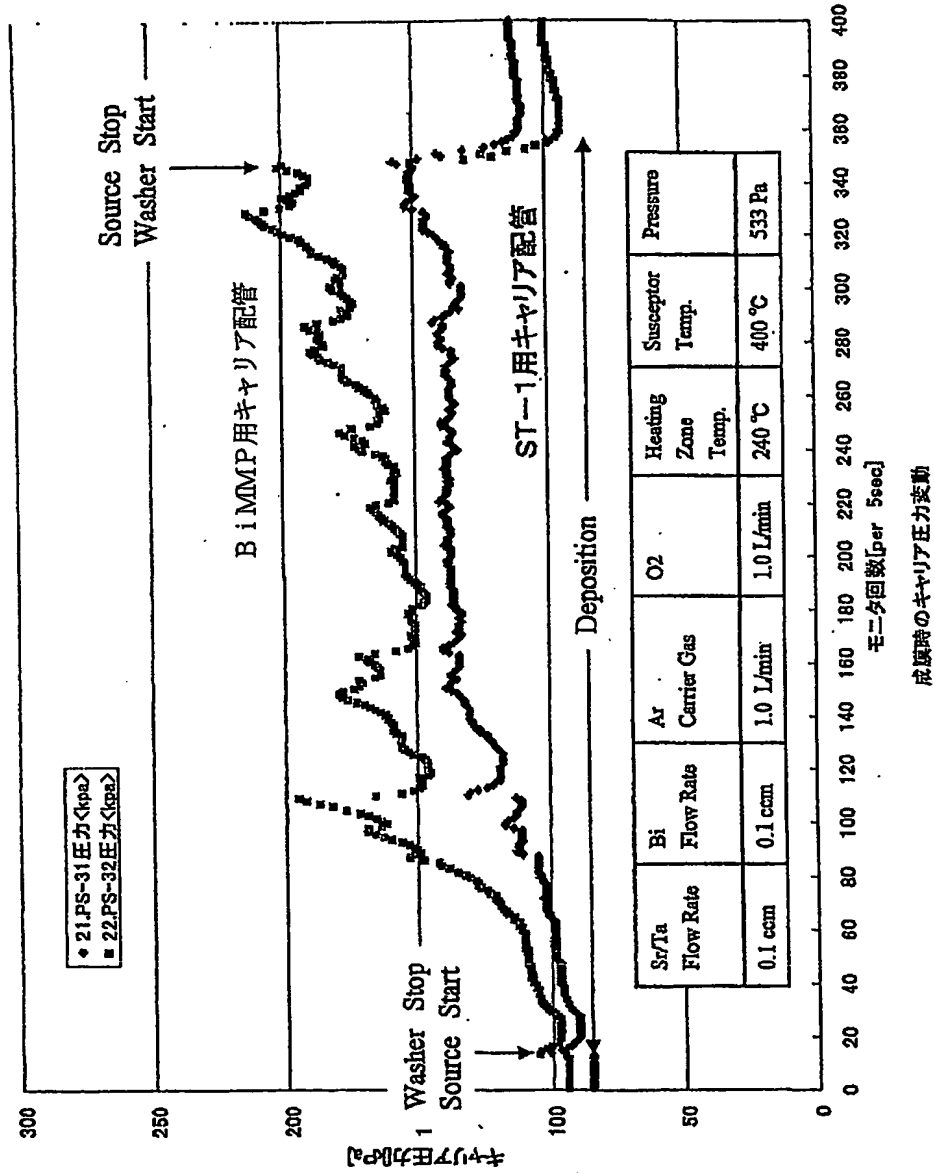
Profile of Carrier Gas Pressure during Thin Film Formation(previous)



SBT Precursors: Sr[Ta(OEt)₅(OC₂H₄OMe)₂]/ECH (0.1mol/L)、Bi(MMP)₃/ECH (0.2mol/L)、PET/ECH (0.1mol/L)

[図5]

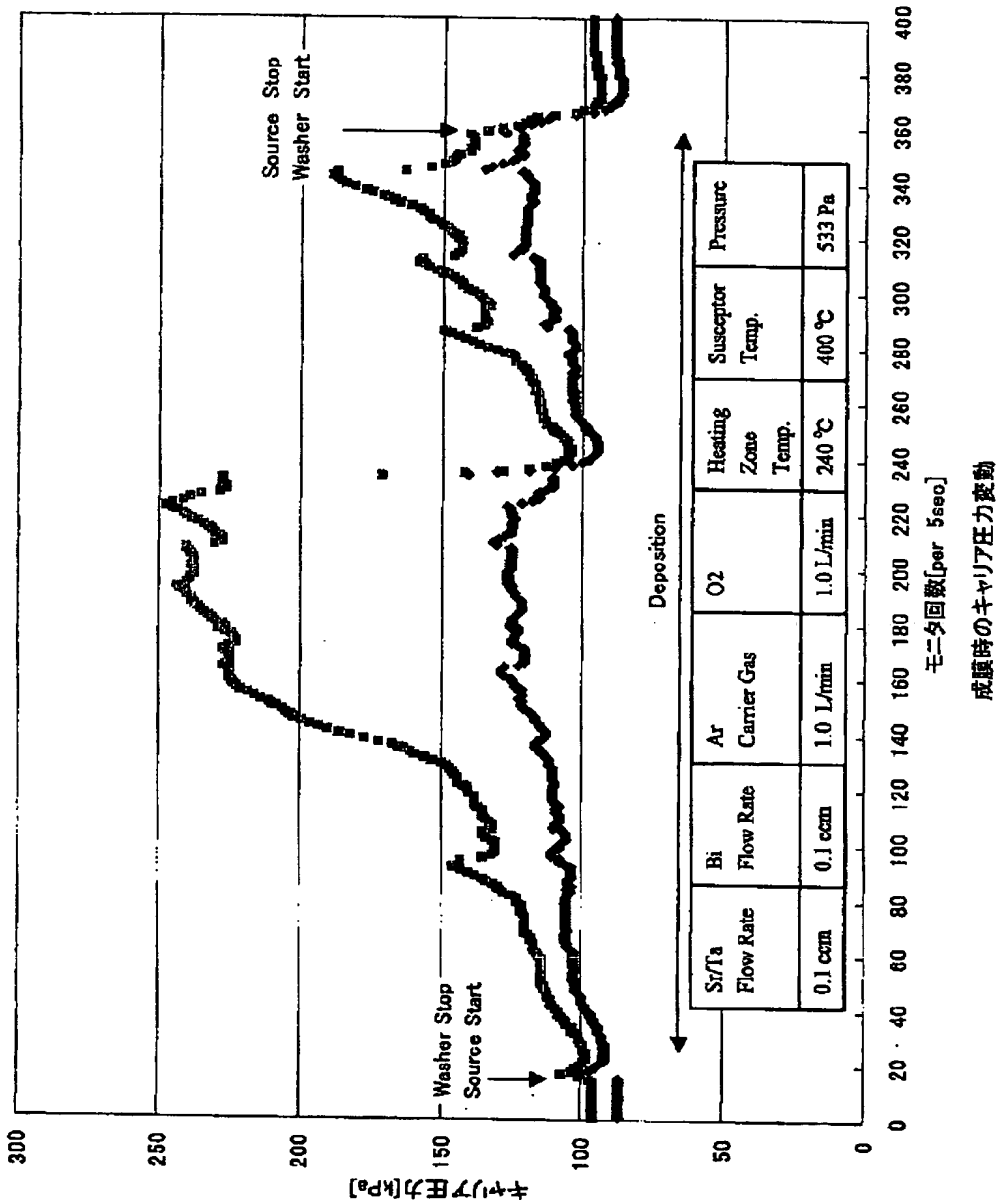
Profile of Carrier Gas Pressure during Thin Film Formation(previous)



SBT Precursors: $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]/\text{ECH}$ (0.1mol/L), $\text{Bi}(\text{MMP})_3/\text{ECH}$ (0.2mol/L), PET/ECH (0.1mol/L)

[図6]

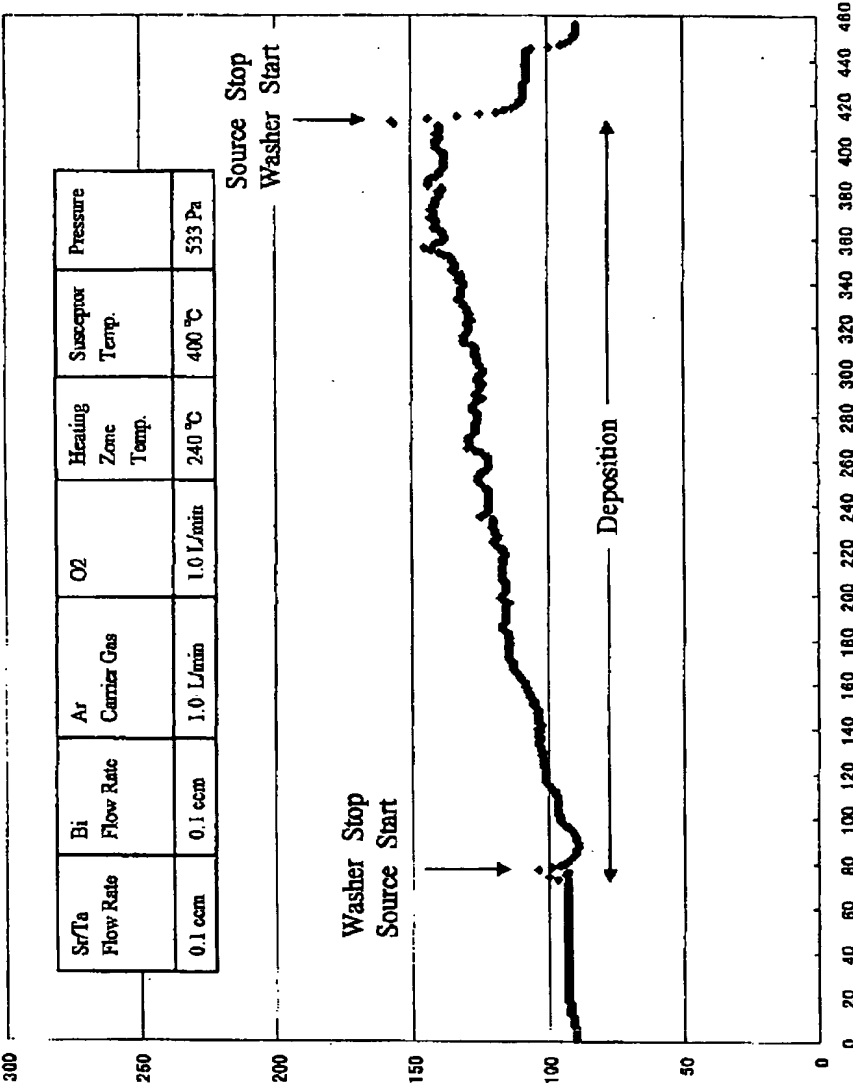
Profile of Carrier Gas Pressure during Thin Film Formation(previous)



SBT Precursors: $\text{SrTa}(\text{OEt})(\text{OC}_2\text{H}_5\text{OMe})_2 / \text{ECH} (0.1\text{mol/L}), \text{Bi}(\text{NMP})_3 / \text{ECH} (0.2\text{mol/L}), \text{PET} / \text{ECH} (0.1\text{mol/L})$

[図7]

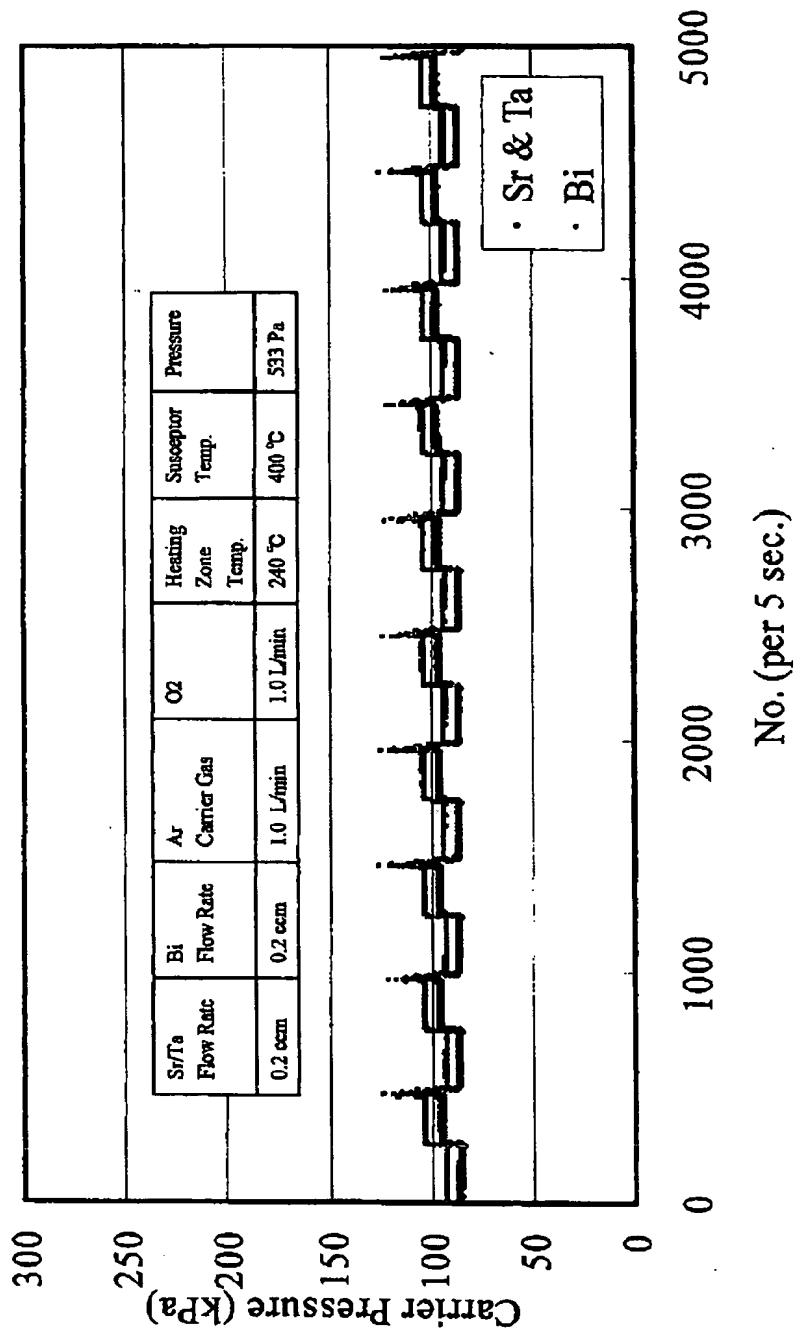
Profile of Carrier Gas Pressure during Thin Film Formation(previous)



SBT Precursors : $\text{SrTa}(\text{OEt})_4(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2$ / ECH (0.1mol/L), $\text{Bi}(\text{NMP})_3$ / ECH (0.2mol/L), PET / ECH (0.1mol/L)

[図8]

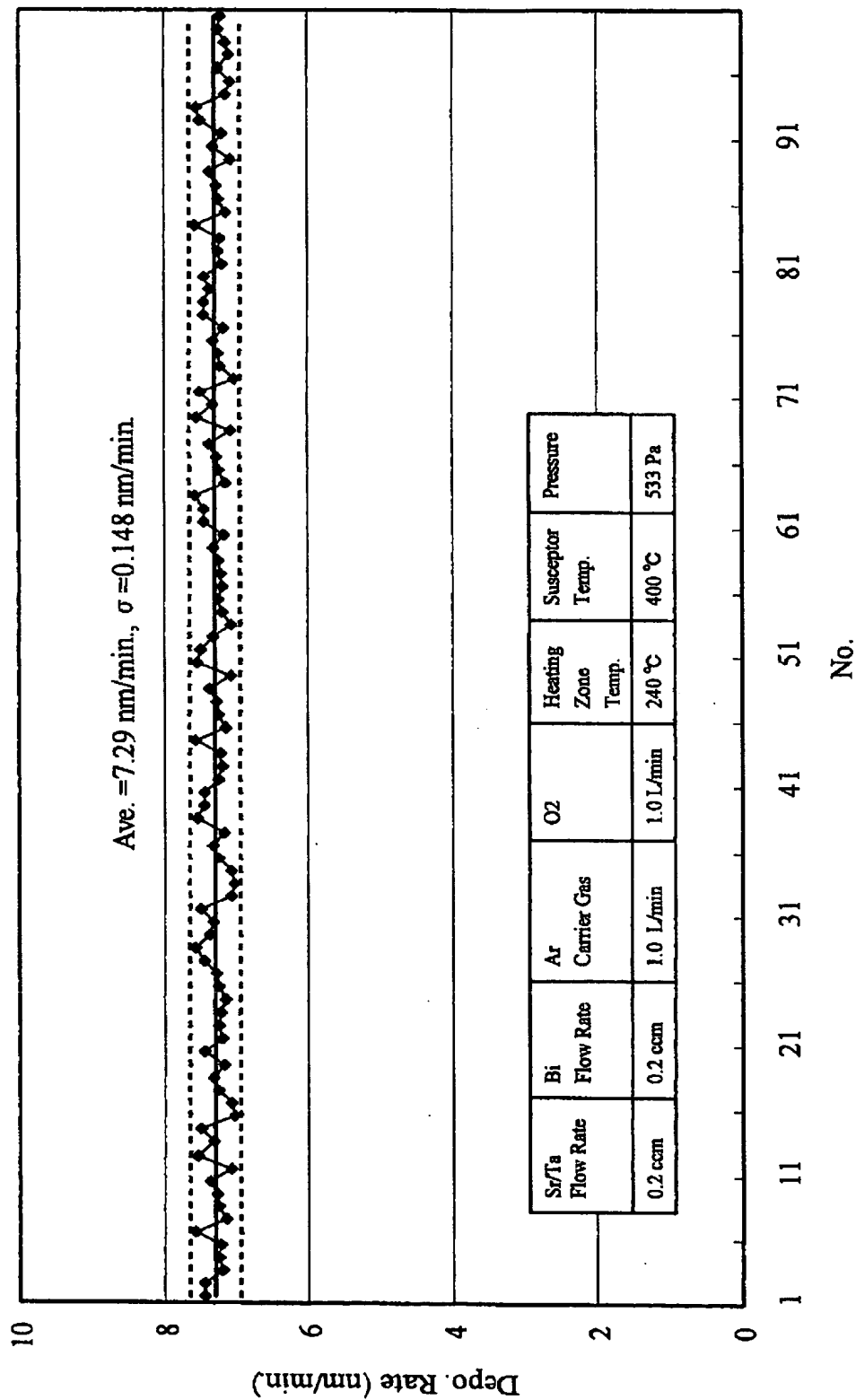
Profile of Carrier Gas Pressure during Thin Film Formation(Current)



SBT Precursors: Sr[Ta(OEt)₅(OC₂H₄OMe)₂]/ECH (0.05mol/L), Bi(MMP)₃/ECH (0.1mol/L), PET/ECH (0.05mol/L)

[図9]

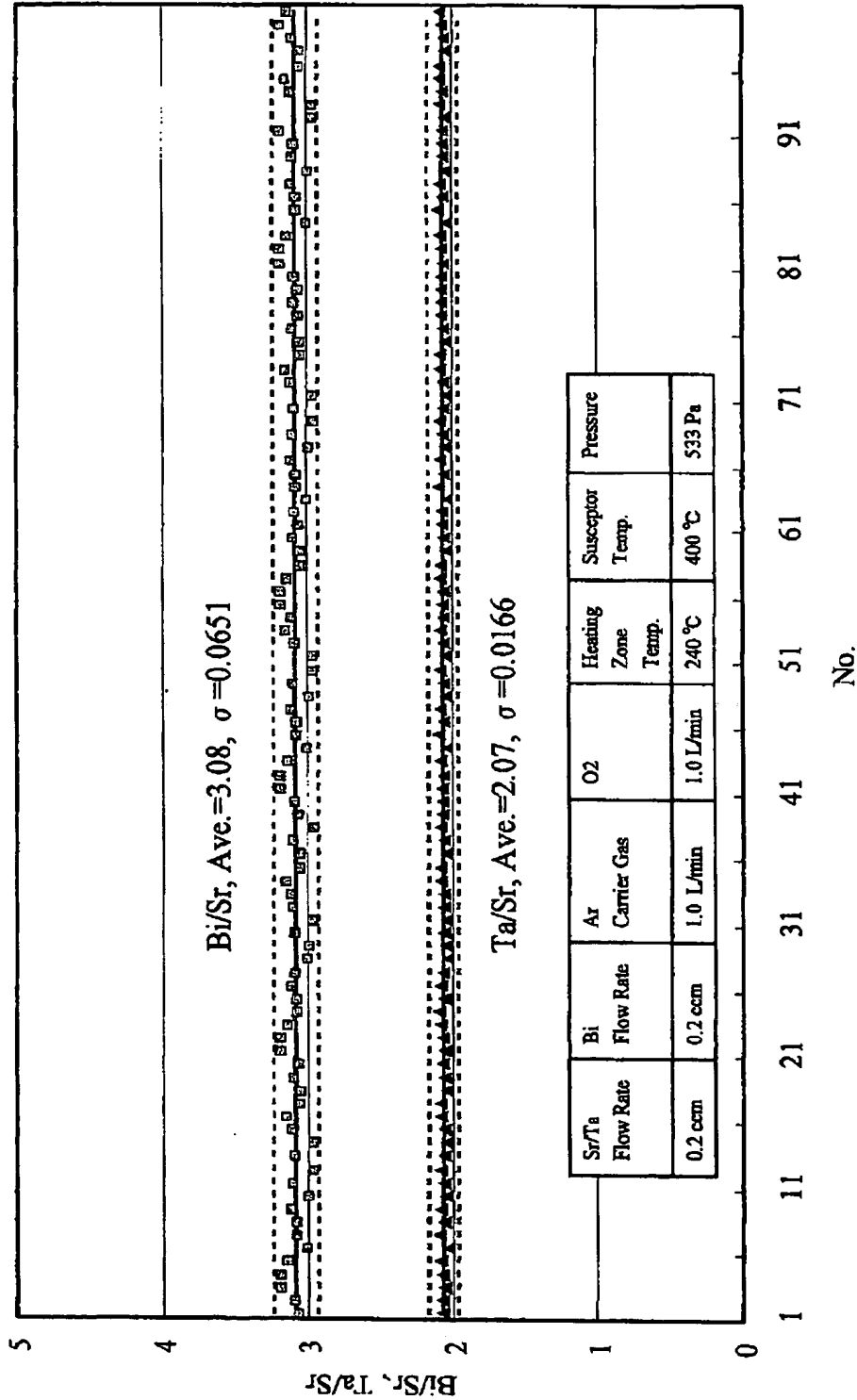
Continuous Running Test Result (SBT Depo. Rate, Si Wafer)



SBT Precursors : $\text{SrTa}(\text{OEt})_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2 / \text{ECH} (0.05\text{mol/L}), \text{Bi}(\text{MMP})_3 / \text{ECH} (0.1\text{mol/L}), \text{PET} / \text{ECH} (0.05\text{mol/L})$

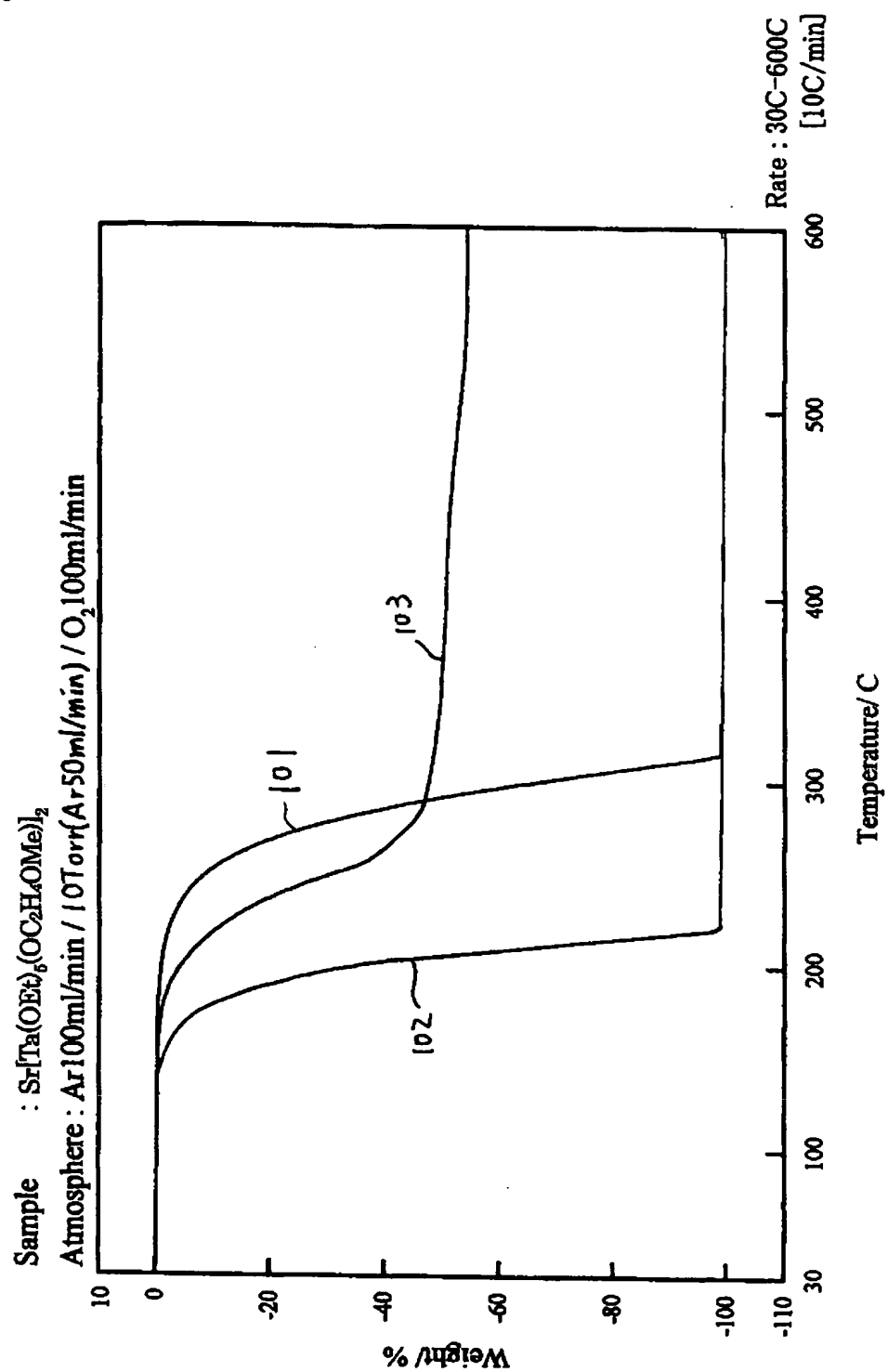
[図10]

Continuous Running Test Result (SBT Composition, Si Wafer)

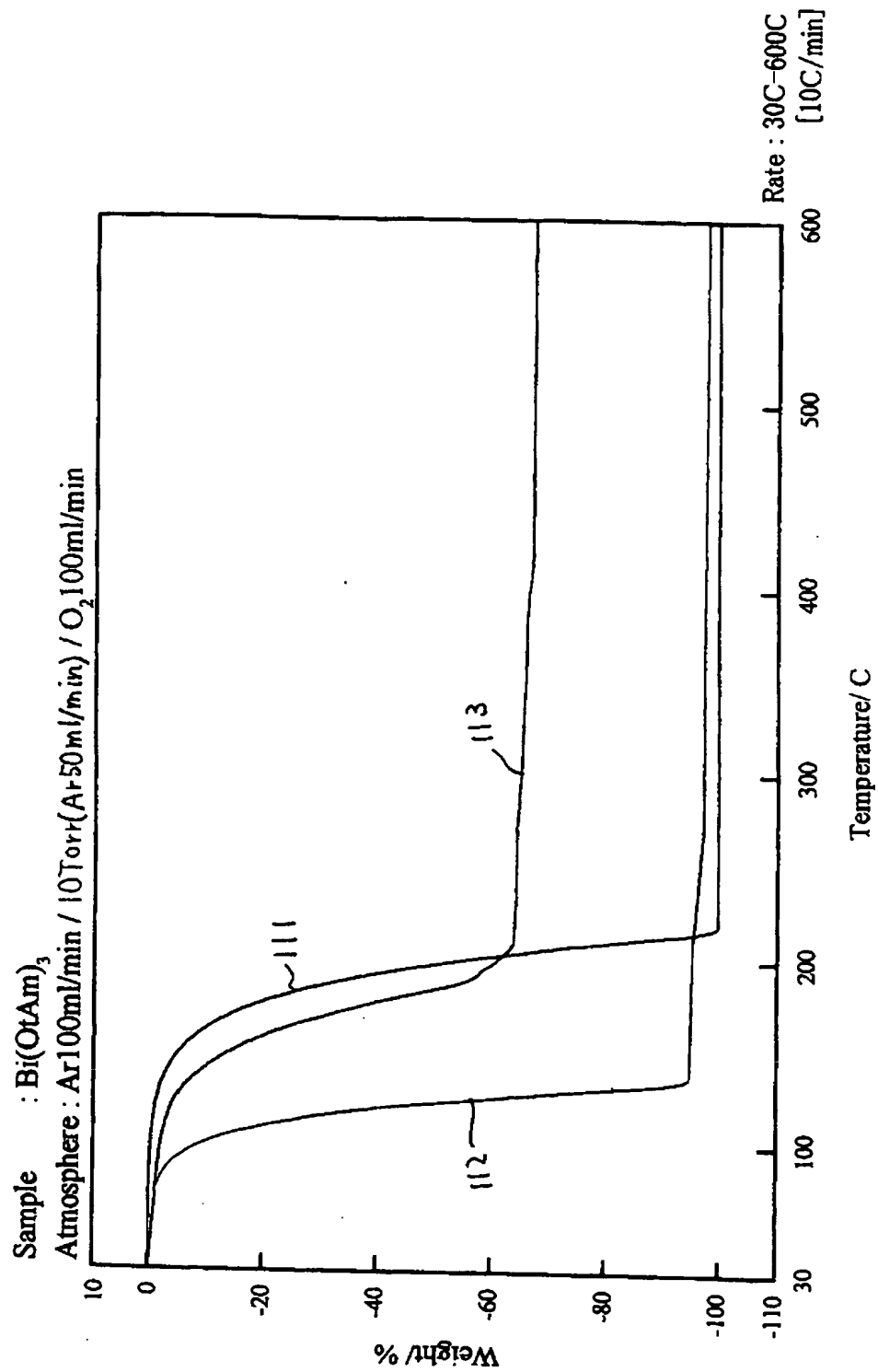


SBT Precursors : Sr[Ta(OEt)₅(OC₂H₄OMe)]₂ / ECH (0.05mol/L), Bi(MMP)₃ / ECH (0.1mol/L), PET / ECH (0.05mol/L)

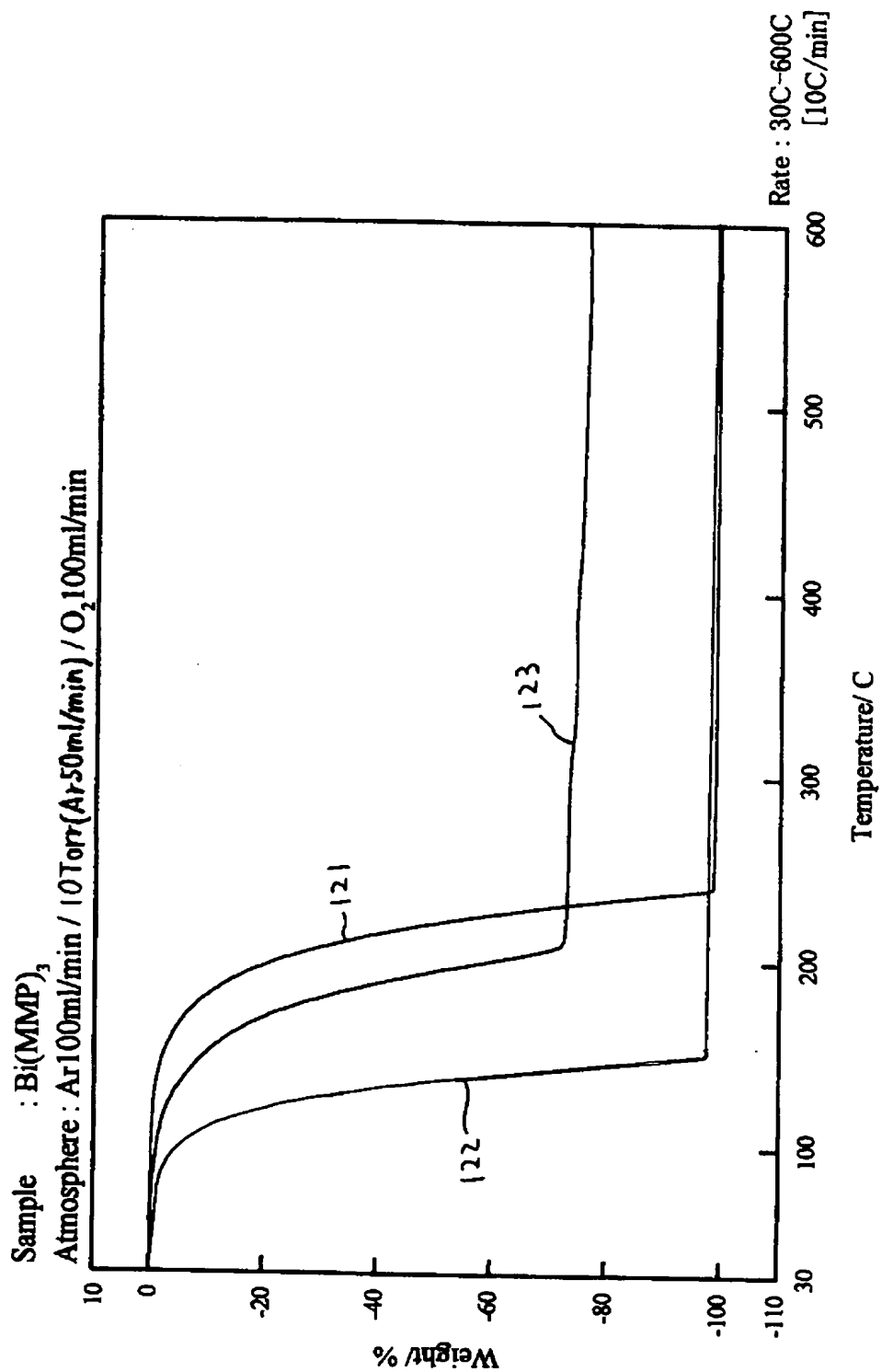
[図11]



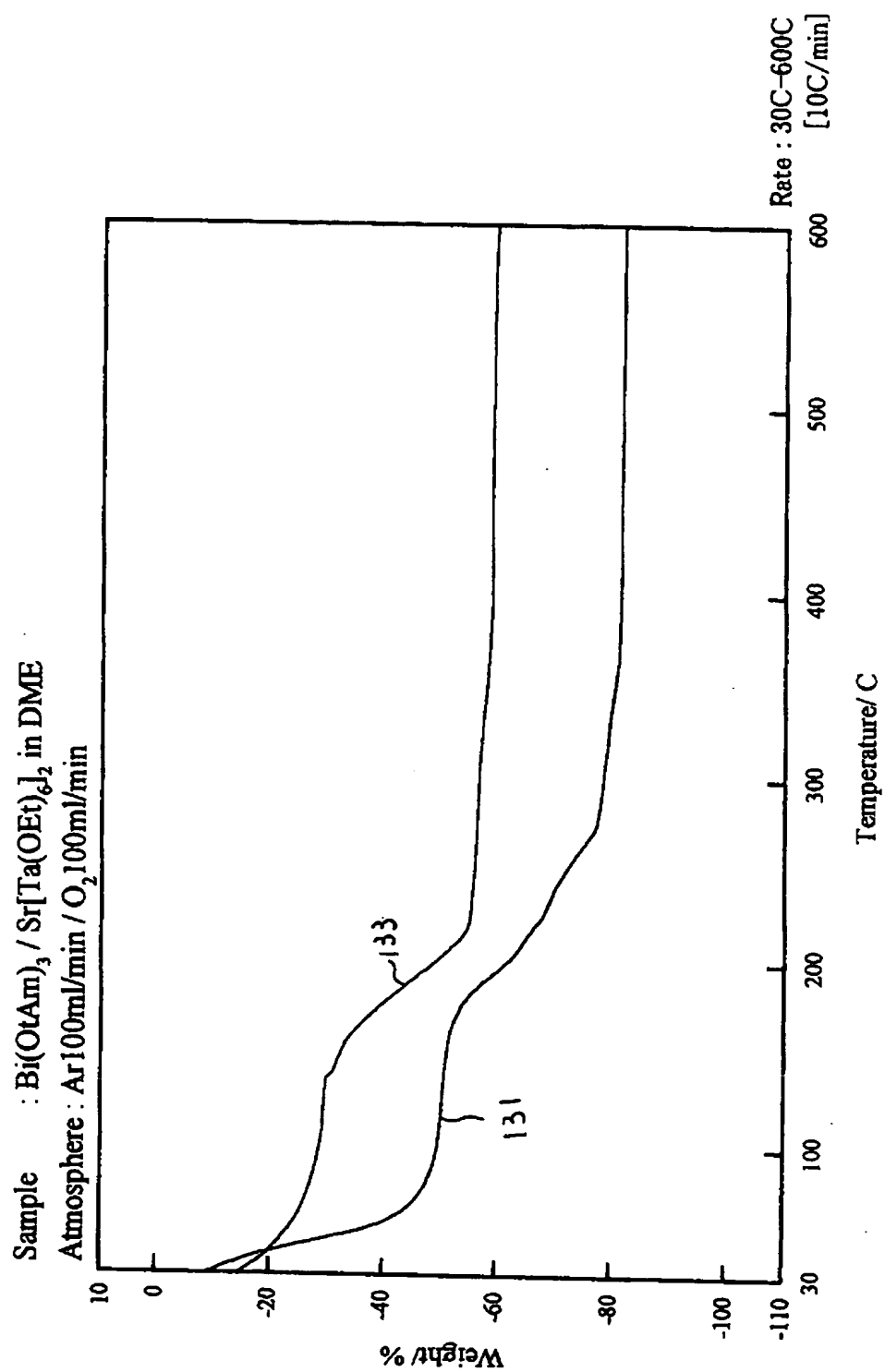
[図12]



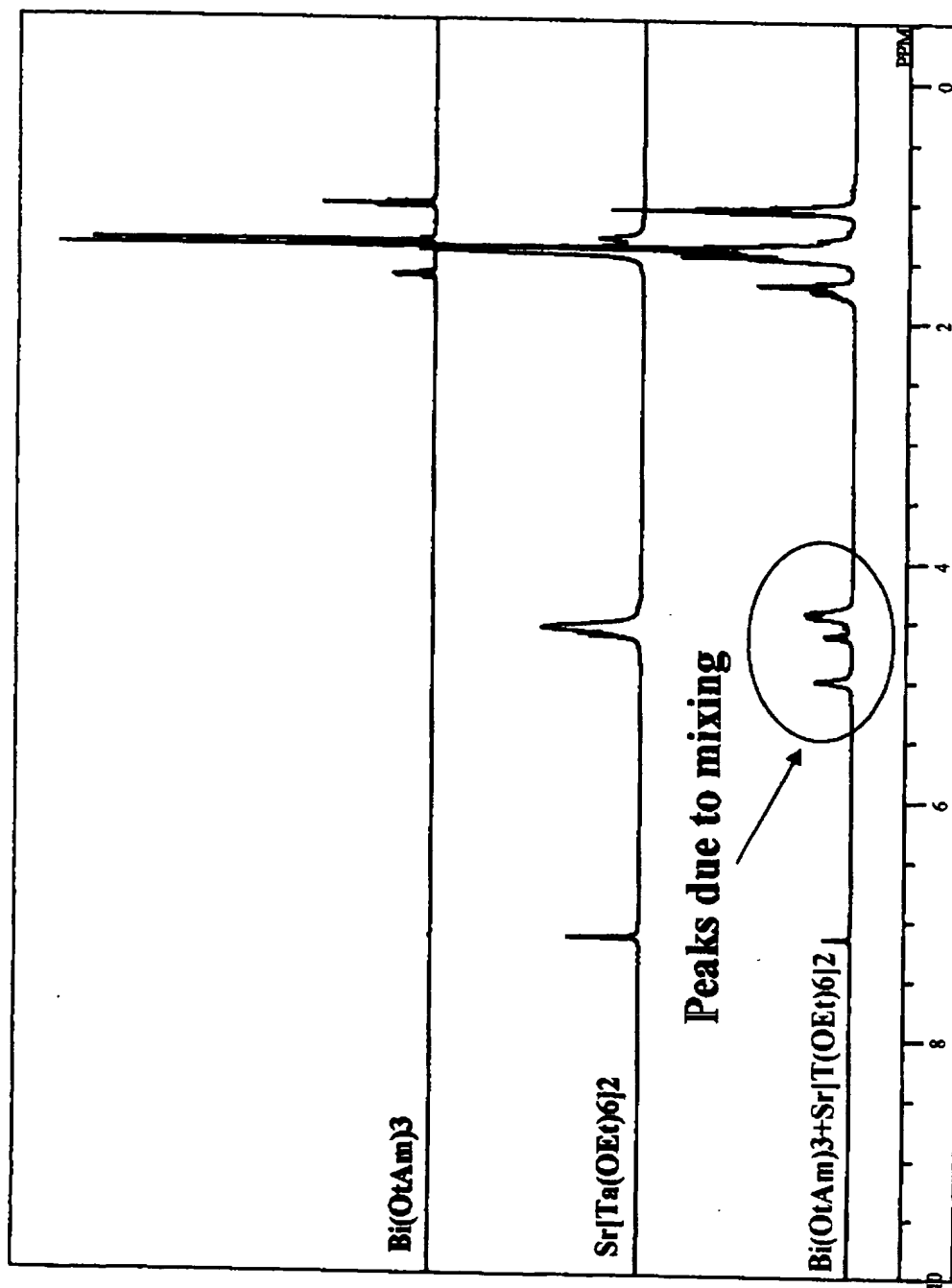
[図13]



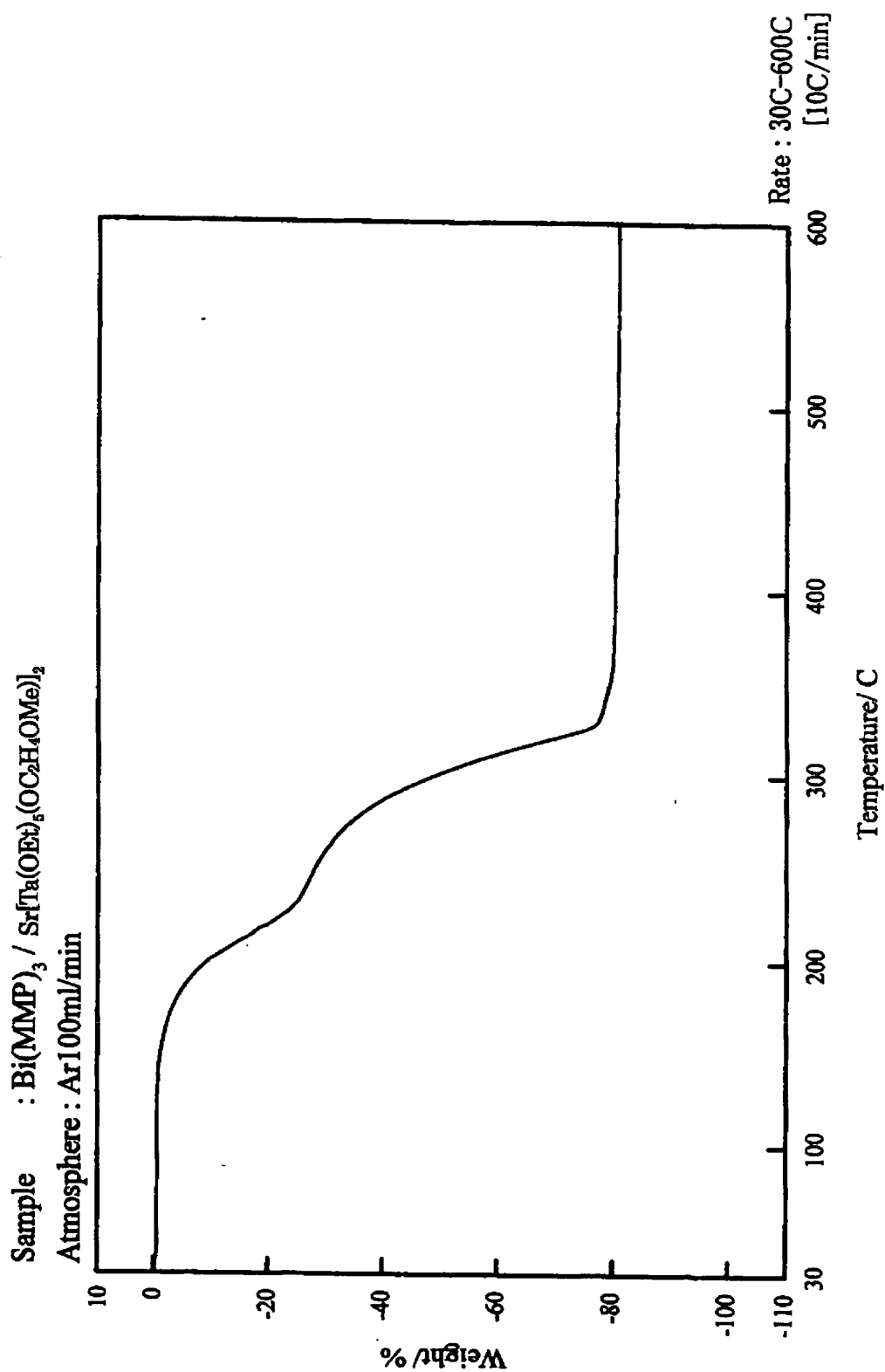
[図14]



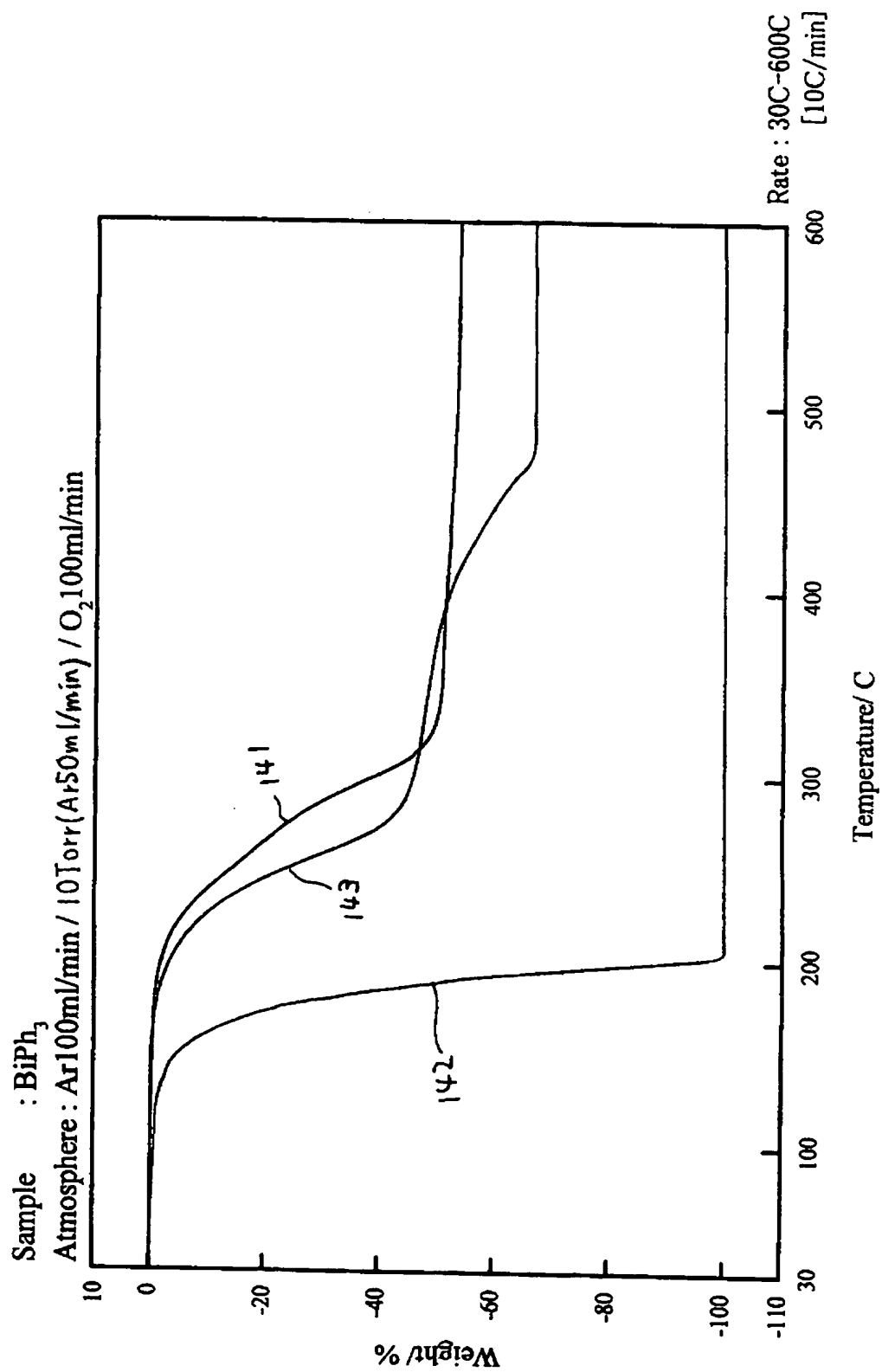
[図15]


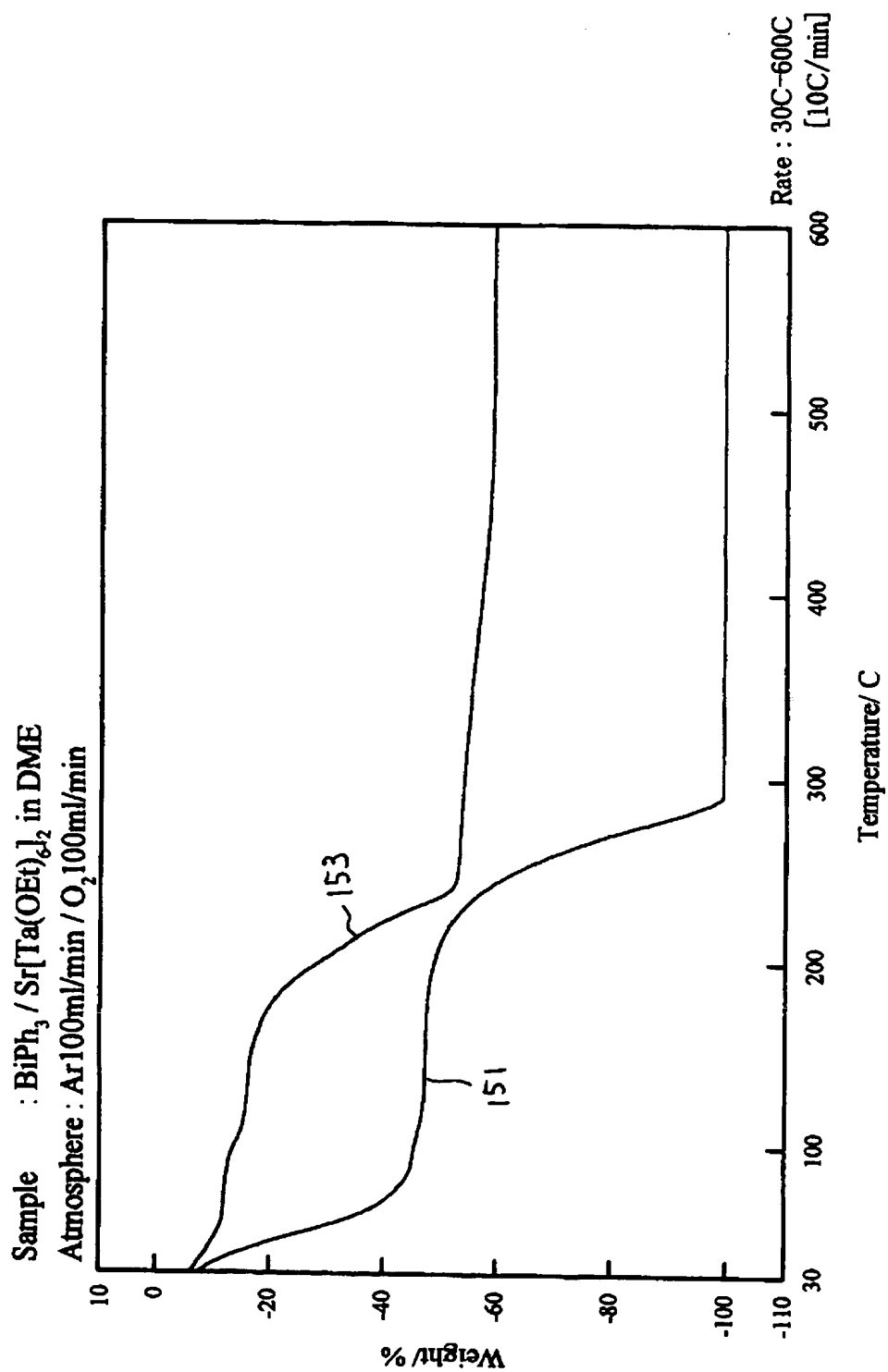


[図16]

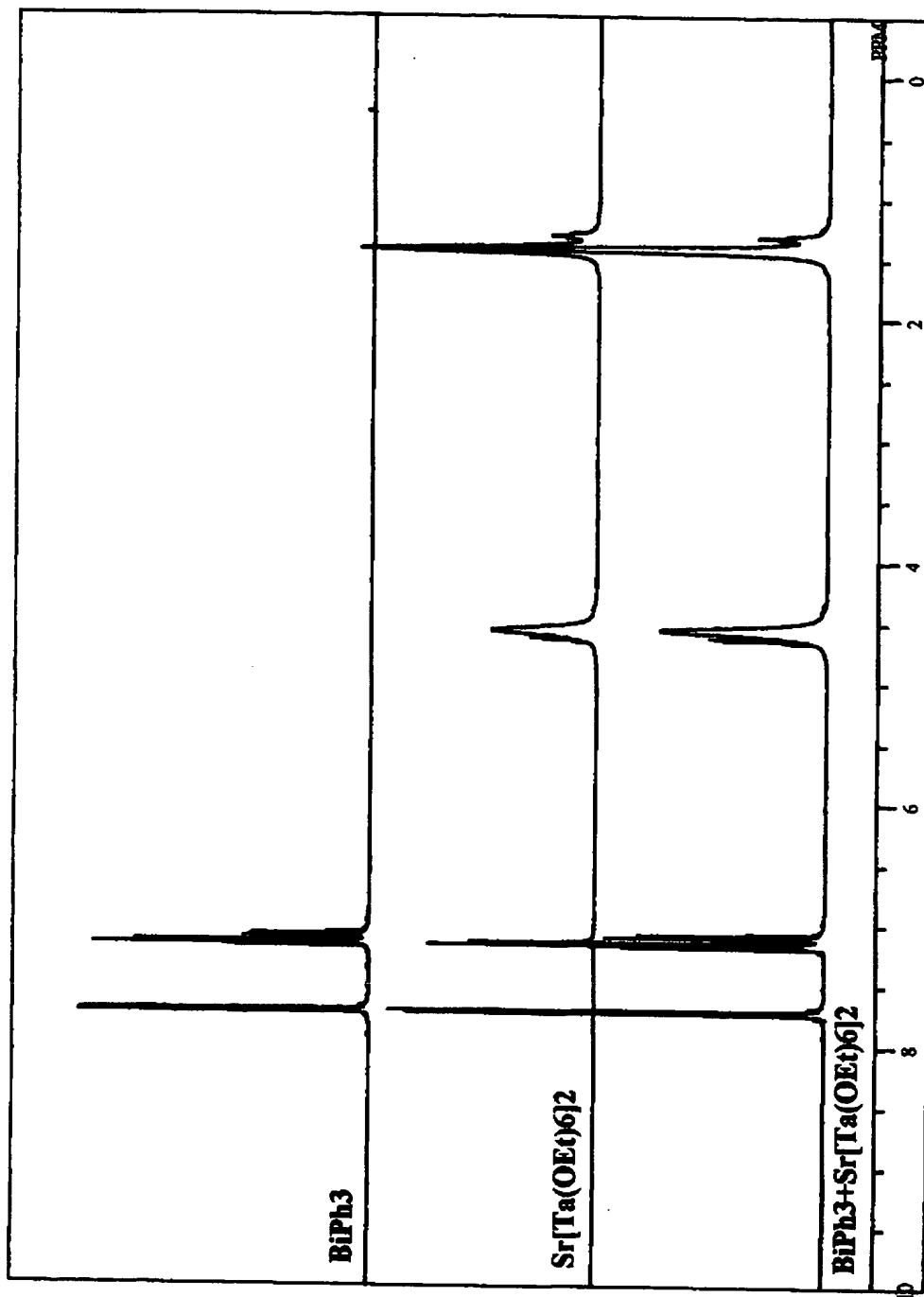


[図17]

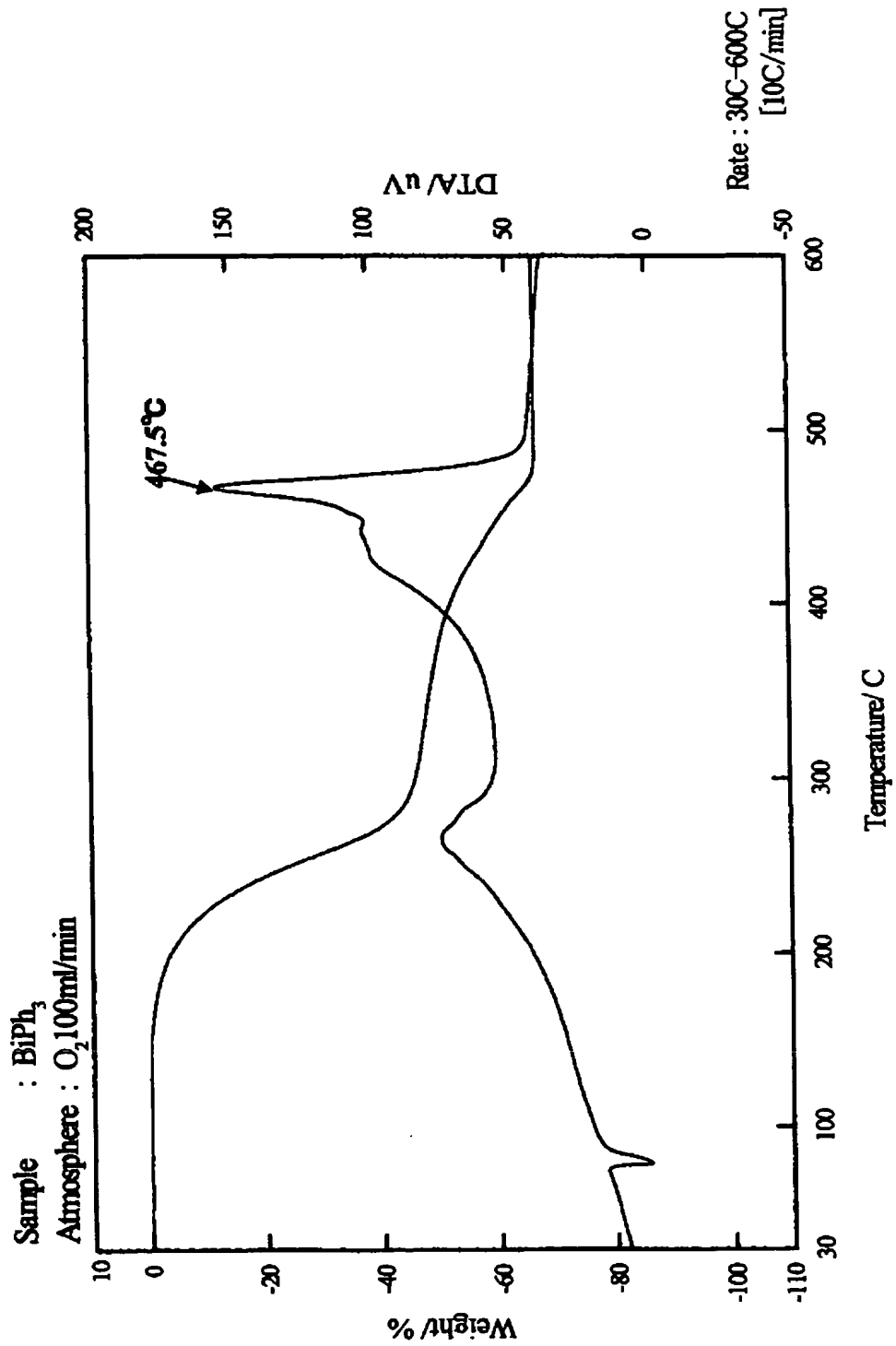


[ 18]

[図19]



[図20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/205, H01L21/31, C23C16/448

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/205, H01L21/31, C23C16/00-16/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-273030 A (Kabushiki Kaisha Watanabe Shoko), 26 September, 2003 (26.09.03), Full text & WO 03/079421 A1	1-3, 7, 10 11-14 4-6
Y	JP 2000-026974 A (Fujitsu Ltd.), 25 January, 2003 (25.01.03), Full text (Family: none)	11-14
A	JP 2003-318170 A (Japan Pionics Co., Ltd.), 07 November, 2003 (07.11.03), Full text (Family: none)	4-6, 8-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 July, 2004 (27.07.04)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2004 (10.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006635

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-309114 A (Japan Pionics Co., Ltd.), 31 October, 2003 (31.10.03), Full text (Family: none)	4-6, 8-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ H01L21/205, H01L21/31, C23C16/448

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ H01L21/205, H01L21/31, C23C16/00-16/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-273030 A (株式会社渡邊商行) 2003. 09. 26, 全文,	1-3, 7, 10
Y	& WO 03/079421 A1	11-14
A		4-6
Y	JP 2000-026974 A (富士通株式会社) 2000. 01. 25, 全文, (ファミリーなし)	11-14
A	JP 2003-318170 A (日本パイオニクス株式会社) 2003. 11. 07, 全文, (ファミリーなし)	4-6, 8-9
A	JP 2003-309114 A (日本パイオニクス株式会社) 2003. 10. 31, 全文, (ファミリーなし)	4-6, 8-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 07. 2004

国際調査報告の発送日

10. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池淵 立

4R

8831

電話番号 03-3581-1101 内線 3469